

JUL 2 1923

UNIVERSITY LIBRARY

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

**Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften**

43. Band, 6. und 7. Heft

(Mit 16 Textfiguren)

(Ausgegeben am 30. Jänner 1923)

Wien 1923

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

Inhalt

	Seite
Lanyar F. und Zechner L. , Ein einfaches Verfahren zur fraktionierten Destillation kleiner Flüssigkeitsmengen. (Mit 2 Textfiguren.)	405
Rollett A. , Über das β -Amyrin aus Manila-Elemiharz	413
Müller R., Hötzl F., Pontoni A. und Wintersteiner O. , Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. III. Mitteilung. Versuche zur elektrolytischen Abscheidung der Alkalimetalle aus Lösungen in wasserfreiem Pyridin. (Mit 12 Textfiguren.)	419
Kubina H. , Zur Kenntnis der Halogenat reduktion. Die Jodat- und Chlorat-reduktion durch arsenige Säure. (Mit 2 Textfiguren.)	439

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

Späth E. und Kolbe A., Über das Echinopsin.

Leo R., Über die quantitative Bestimmung und Trennung des Bariums vom Strontium.

Skrabal A., Zur Hydratisierungsgeschwindigkeit des Essigsäureanhydrids.

Ringer O. und Skrabal A., Über die Hydrolyse des Lactids der Milchsäure.

Pessel L., Über die Hydratation von Meta- und Pyrophosphorsäure.

Franke A. und Liebermann O., Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf höhere diprimäre Glykole.

Späth E., Über die Anhaloniumalkaloide. V. Die Synthese des Anhalonidins und des Pellotins.

Kohn M. und Wilhelm F., Äthylen- und Trimethylenäther der Dioxybenzole. (I. Mitteilung.) (Mit 1 Textfigur.)

Kohn M. und Safrin L., Äthylen- und Trimethylenäther der Dioxybenzole. (II. Mitteilung.)

Andreasch R., Über Carbamid- und Guanidinderivate der Sulfonfettsäuren.

Gendelman L., Über Aldehydderivate der Rhodanine und ihre Spaltungsprodukte. (2. Mitteilung.)

Franke A. und Hinterberger H., Studien über den Trimethylacetaldehyd. (1. Mitteilung.)

Franke A. und Dworzak R., Über den Mechanismus der Reaktion bei Umsetzungen der Halogenalkyle.

Philippi E. und Seka R., Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe. V. Mitteilung.

Philippi E. und Seka R., Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe. VI. Mitteilung.

Skrabal A. und Hermann L., Über die alkalische Verseifung der Methylester der stereoisomeren Weinsäuren.

Skrabal A. und Mehr L., Zur alkalischen Verseifung der Diacetylweinsäure und ihres Methylesters. (Mit 1 Textfigur.)

Seite
405
413

Ein einfaches Verfahren zur fraktionierten Destillation kleiner Flüssigkeitsmengen

419
439

Von

Dr. Franz Lanyar und Dr. Ludwig Zechner

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1922)

Vor einigen Jahren hat Prof. Emich eine Methode zur Bestimmung von Siedepunkten im Kapillarrohr angegeben¹ und, wie er uns mitteilte, im Anschluß daran auch eine Anzahl von Versuchen zur Fraktionierung kleiner Flüssigkeitsmengen ausgeführt. Diese Vorversuche ergaben brauchbare Resultate. Im Einvernehmen mit Prof. Emich haben wir dann an einer größeren Anzahl von Gemischen diese Mikrofraktionierungen durchgeführt. Dabei sind von uns am Verfahren einige Verbesserungen und Modifikationen angebracht worden, die aber das Wesen der ursprünglichen Methode nicht berühren.

Mit der Aufgabe, ein brauchbares Mikrodestillationsverfahren auszuarbeiten, hat man sich schon mehrfach beschäftigt. Für die Destillation nicht allzu kleiner Flüssigkeitsmengen hat A. Gawalowski² einen Apparat konstruiert. Ein Kondensationsgefäß und ein Liebig'scher Kühler erinnern bei diesem Verfahren noch ganz an die Makrodestillation. R. Zsigmondy und R. Heyer³ geben einen Apparat an, mit dem es gelingt, Spuren von Chlorwasserstoff mittels Schwefelsäure auszutreiben. Auch H. Behrens⁴ und F. Emich⁵ haben Mikrodestillationsapparate angegeben. Endlich ist in jüngster Zeit von Paul Gross und Alexander Wright⁶ über Mikrodestillationsapparate eine Arbeit erschienen. Die letztgenannten Forscher

¹ Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 219 oder Sitzungsberichte der Wiener Akad. d. Wiss., mathem.-naturw. Kl., II b, 126. Bd., 1. und 2. Heft.

² Zeitschr. f. analyt. Chemie, 49, 744 (1910).

³ R. Zsigmondy und R. Heyer: Über die Reinigung von Kolloiden durch Dialyse, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 68, 169 (1910).

⁴ Anleitung zur mikrochemischen Analyse (Anorganische Stoffe), p. 140, 1899.

⁵ Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, p. 127.

⁶ Paul Groß und Alex. H. Wright, Destillationsapparate, Journ. Ind. and Engin. Chem. 13, 701. August 1921.

arbeiten mit einer Fraktionierungskolonne und messen die Temperatur mittels eines Thermoelementes. — Zu erwähnen sind hier noch zwei Mikro-Vakuumdestillationsapparate. Der eine, von Pregl¹ angegeben, dient zur Reinigung kleiner Flüssigkeitsmengen, der andere ist ein von Stock² konstruierter, sehr kompliziert gebauter Apparat, welcher aber sehr verlässliche Resultate liefert.

Das Fraktionierröhrchen, in dem wir die fraktionierte Destillation vornahmen, besteht, wie Fig. 1, I zeigt, aus einem Glasröhrchen, das 50 bis 60 mm lang ist und einen äußerem Durchmesser von 5 bis 8 mm besitzt. Die Wandstärke des Röhrchens soll nicht geringer sein als 0·8 mm. Das Röhrchen ist an einem Ende zugeschmolzen und zu einem kurzen Stiele ausgezogen. Am Stiele kann man (durch Umwickeln) einen Draht befestigen, der



Fig. 1.

zum Halten des Röhrchens beim Erhitzen dient. Es besitzt in der Mitte eine Verengung und kann leicht durch Ausziehen eines gewöhnlichen Weichglasröhrchens hergestellt werden. Für niedrig siedende Substanzen wurde auch noch ein Röhrchen, Fig. 1, II, mit zwei Verengungen verwendet und um den zwischen den Verengungen gelegenen Teil des Röhrchens ein befeuchtetes Leinwandläppchen gelegt. Am Boden dieser Fraktionierröhrchen befindet sich etwas Asbestwolle, die vorher durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure gereinigt, mit destilliertem Wasser gewaschen und schließlich gut ausgeglüht wurde. Nach Gebrauch kann man das Röhrchen durch schwaches Ausglühen von allen flüchtigen Substanzen befreien. Wird die Asbestwolle während des Ausglühens nicht ganz weiß, so bläst man einen Luftstrom durch eine Kapillare in das Röhrchen.

Zum Aufsaugen und zur Bestimmung des Siedepunktes der einzelnen Fraktionen bedient man sich der Emich'schen Siedepunktskapillaren, deren Form in der oben erwähnten Arbeit genau beschrieben ist. Als Heizbad verwendet man ein mit Schwefelsäure oder Paraffinöl gefülltes Becherglas. In das Becherglas taucht das Thermometer ein, an dem mit einem Gummiringe ein Objektträger befestigt ist. An diesem haften durch Adhäsion die Siedepunktskapillaren mit den einzelnen Fraktionen und man kann leicht bis 10 Röhrchen nebeneinander an dem Objektträger anbringen. Sie werden der Reihe nach geordnet, d. h., so wie sie gefüllt worden

¹ Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, p. 179, 1917.

² Stock, Berl. Ber., 47, 154 (1914); 50, 989 (1917); 51, 983 (1918); 53, 751 (1920).

sind. Durch diese Anordnung ist man in der Lage, die Siedepunkte sämtlicher Fraktionen in einem Gange zu bestimmen. Zur gleichmäßigen Wärmeverteilung in der Badflüssigkeit dient ein einfacher Rührer aus Glas. (Fig. 2.)

Hat man die Siedepunkte hochsiedender Flüssigkeiten zu bestimmen, so kondensieren sich leicht noch vor Erreichen des Siedepunktes Flüssigkeitströpfchen in dem Teile der Siedepunktskapillare, der aus dem Bade herausragt. Man verwendet dann

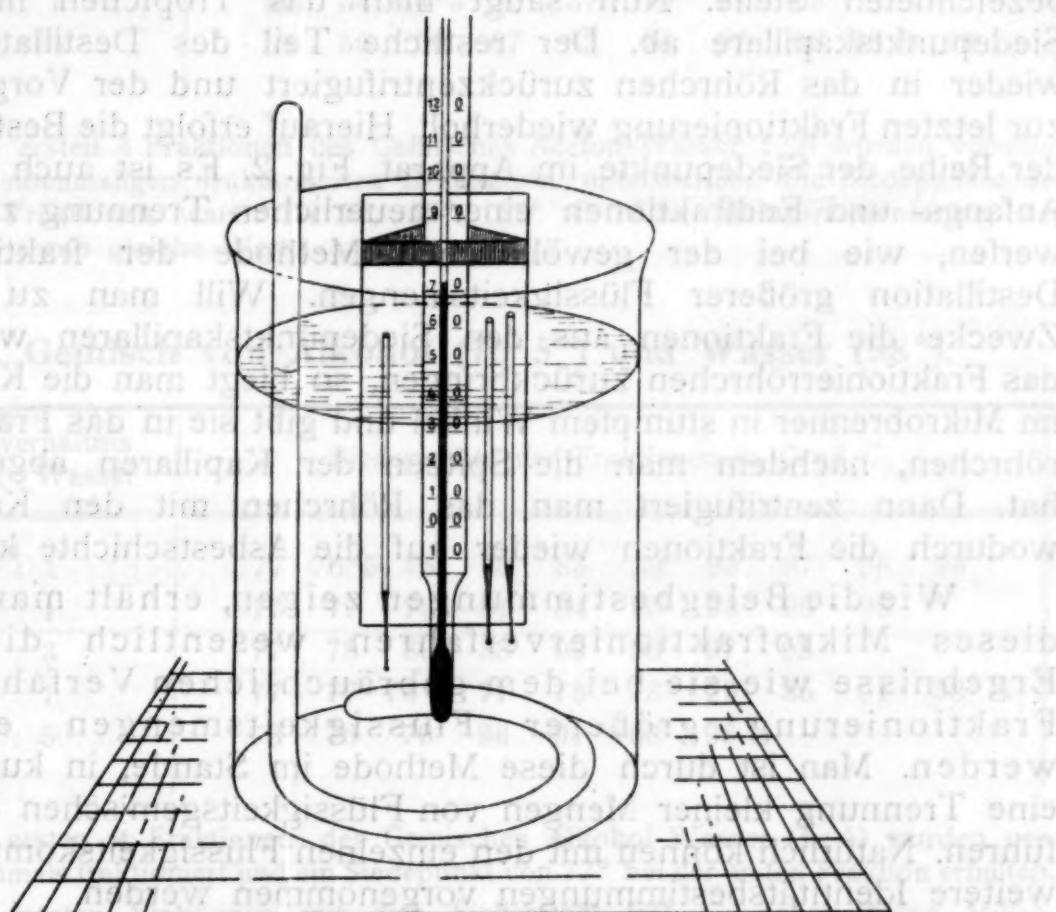


Fig. 2.

zweckmäßig einen Rundkolben mit weitem Hals, der durch einen Kork mit einer Bohrung für das Thermometer und einem seitlichen Einschnitt verschlossen wird. Ferner wählt man nicht zu enge Siedepunktskapillaren und senkt sie möglichst tief in das Heizbad ein.

Die Arbeitsmethode ist folgende: In das Fraktionierrohrchen werden 1 bis 3 (= 0·05 bis 0·2 g) Tröpfchen des Flüssigkeitsgemisches einfließen gelassen. Um die Flüssigkeit möglichst vollkommen in das mit Asbest beschickte Ende des Fraktionierrohrchens zu bekommen, wird das Röhrchen in die Zentrifuge gegeben und der Tropfen durch einige Umdrehungen in die asbestgefüllte Spitze geschleudert. Um den oberen Teil des Fraktionierrohrchens von den letzten Resten des Flüssigkeitsgemisches zu befreien — was besonders bei höher siedenden Substanzen notwendig ist — wird das offene Ende des Röhrchens einige Male durch die Flamme gezogen und dann erkalten gelassen. Zur Fraktionierung wird das

Röhrchen langsam über dem Mikrobrenner (Zündflämmchen) erhitzt, mit dem unteren Ende zirka 5 cm über der Flamme. Dies hat sehr vorsichtig und unter ständigem Drehen des Röhrchens zu erfolgen. Man beobachtet, wie sich ein kleiner Siedering bildet, der die Verengung des Röhrchens passiert. In diesem Moment wird das Erhitzen abgebrochen und das Röhrchen fast horizontal gelegt. Das Destillat sammelt sich in Form eines Tröpfchens im ersten Teil des Fraktionierröhrchens an, an der in Fig. 1, I mit * bezeichneten Stelle. Nun saugt man das Tröpfchen mit einer Siedepunktskapillare ab. Der restliche Teil des Destillates wird wieder in das Röhrchen zurückzentrifugiert und der Vorgang bis zur letzten Fraktionierung wiederholt. Hierauf erfolgt die Bestimmung der Reihe der Siedepunkte im Apparat, Fig. 2. Es ist auch möglich, Anfangs- und Endfraktionen einer neuerlichen Trennung zu unterwerfen, wie bei der gewöhnlichen Methode der fraktionierten Destillation größerer Flüssigkeitsmengen. Will man zu diesem Zwecke die Fraktionen aus den Siedepunktskapillaren wieder in das Fraktionierröhrchen zurückbringen, so biegt man die Kapillaren im Mikrobrenner in stumpfem Winkel und gibt sie in das Fraktionierröhrchen, nachdem man die Spitzen der Kapillaren abgebrochen hat. Dann zentrifugiert man das Röhrchen mit den Kapillaren, wodurch die Fraktionen wieder auf die Asbestschichte kommen.¹

Wie die Belegbestimmungen zeigen, erhält man durch dieses Mikrofraktionierverfahren wesentlich dieselben Ergebnisse wie sie bei dem gebräuchlichen Verfahren zur Fraktionierung größerer Flüssigkeitsmengen erhalten werden. Man ist durch diese Methode im Stande, in kurzer Zeit eine Trennung kleiner Mengen von Flüssigkeitsgemischen durchzuführen. Natürlich können mit den einzelnen Flüssigkeitskomponenten weitere Identitätsbestimmungen vorgenommen werden.

Belegbestimmungen.

Bei den unten angegebenen Versuchen wurden Flüssigkeitsgemische in verschiedenen Volumverhältnissen bereitet und damit Mikrofraktionierungen durchgeführt. Zur Kontrolle wurden erstens die Siedepunkte der reinen Komponenten der Flüssigkeitsgemische nach Emich bestimmt. Zweitens wurden in den meisten Fällen größere Mengen der Flüssigkeitsgemische nach der gewöhnlichen Methode im Fraktionierkölbchen mit absteigendem Liebig'schen Kühler fraktioniert und 6 bis 12 Fraktionen aufgefangen. Die Siedepunkte dieser Fraktionen wurden nun wieder nach der Emich'schen Methode bei Anwendung des gleichen Thermometers bestimmt. Durch diese Versuchsanordnung sind die gleichen Verhältnisse für die Mikro- und Makrofraktionierung geschaffen worden, wodurch eine Korrektur der erhaltenen Siedepunkte überflüssig wurde.

¹ Vgl. Fig. V, p. 221 der Arbeit von Emich, I. c.

I. Gemisch Aceton (54°)—Wasser (98°).

Volumverhältnis Aceton : Wasser	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.									
1 : 1	54	55	56	59	64	91	97	98	98	
3 : 1	54	54.5	55	55	56	58	73	94	98	98
1 : 3	55	55	57	80	83	86	91	89	98	
6 : 1	54	54	54.5	56	57	79	87	98		
1 : 6	58	59	59	67	83	94	97	98	98.5	98

Die ersten 4 Fraktionen des Gemisches Aceton-Wasser 1 : 6 wurden vereinigt und einer nochmaligen fraktionierten Destillation unterworfen. Die Siedepunkte der einzelnen Fraktionen waren 54.5°, 55°, 57° C. Eine Makrofraktionierung des Gemisches ergab gleiche Werte.

II. Gemisch von Alkohol (76.5°) und Wasser (98°).

Volumverhältnis Alkohol : Wasser	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.									
1 : 1	77	76.5	78	80	83	89	93	97	98	98
3 : 1	77	77	78	81	84	90	93	96	98	
1 : 3	77	78	80	88	90	96	97	98		
5 : 1	77	77	76.5	77	78	78	79	85	91	98
1 : 5	78	78	79	86	91	98	98			

Die ersten 4 Fraktionen des Gemisches Alkohol-Wasser (1 : 5) wurden vereinigt, nochmals fraktioniert und ein Siedepunkt von 77° bei der ersten Fraktion erhalten.

Die letzten Fraktionen mit dem Siedepunkt 98° C. gaben keine Mikro-jodoformreaktion.

III. Gemisch Benzol (78.5 bis 79.0°)—Brombenzol (152°).

Volumverhältnis Benzol : Brombenzol	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.									
1 : 1	79	79.5	80	79	84	109	123	140	152	151
4 : 1	79	79	79	80	87	132	140	147	150	151
1 : 4	79.5	82	104	138	146	152	152			

Es wurden auch Gemische Benzol—Brombenzol (1 : 8 und 8 : 1) hergestellt und versucht, die in geringer Menge vorhandene Komponente des Flüssigkeitsgemisches rein zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde eine etwas größere Menge des Gemisches (etwa 4 Tropfen), in ein Fraktionierrörchen gegeben. Dann wurde dieses vorsichtig erhitzt, bis sich eine größere Menge des Destillates vor der Verengung angesammelt hatte. Die Flüssigkeit wurde mit einer Kapillare aufgesaugt, der Inhalt beim Flüssigkeitsgemische (1 : 8) wieder in ein Fraktionierrörchen gegeben und eine

neuerliche Trennung des Destillates vorgenommen. Bei der Verdünnung 8:1 dagegen wurden die ersten Mengen des Destillates abgesaugt und verworfen und die letzte größere Fraktion mit der Kapillare aufgenommen und einer neuerlichen Fraktionierung unterworfen. Die Siedepunkte der Anfangs- und der Endfraktion zeigt folgende Tabelle:

Volumverhältnis Benzol : Brombenzol	Siedepunkte in Grad C.		
1 : 8	80	80	84
8 : 1	139	147	152

IV. Gemisch Alkohol (76·5 bis 77°)—Äthylenbromid (127°).

Volumverhältnis Alkohol : Äthylenbromid	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.									
1 : 1	77	78	78	79	83	96	104	126	127	127

V. Gemisch Propylalkohol (91·5 bis 92°)—Äthylenbromid (127°).

Volumverhältnis Propylalkohol : Äthylenbromid	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.									
1 : 1	91	92	92	94	94	98	101	106	127	127

VI. Gemisch Aceton (54°)—Benzol (79°).

Volumverhältnis Aceton : Benzol	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.									
2 : 1	54	54·5	55	55	59	64	71	79	79	79
1 : 2	55	55	57	61	63	75	78	79	79	79

VII. Gemisch Toluol (106°)—Brombenzol (152°).

Volumverhältnis Toluol : Brombenzol	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.									
1 : 2	106	107	107	114	122	126	128	140	152	152

dagegen
die letzte
Konierung
Tabelle:

VIII. Gemisch Chloroform (54°)—Toluol (106°).

Volumverhältnis Chloroform : Toluol	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.
3 : 1	54 54 54 56 64 67 74 79 84 95 101 104

Eine neuerliche fraktionierte Destillation der letzten sechs Fraktionen ergab folgende Siedepunkte: 76, 102, 105° C.

IX. Gemisch Äther (31°)—Benzol (78·5°).

Volumverhältnis Äther : Benzol	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.										
1 : 1	33	33	34	34	37	44	56	65	76	77	78

Von diesem Gemische wurden größere Mengen auf die gewöhnliche Art durch fraktionierte Destillation getrennt und die Siedepunkte der einzelnen Fraktionen bestimmt. Die Siedepunkte der ersten Fraktionen waren ebenfalls 33° C.

In nachfolgender Tabelle sind die Siedepunkte der einzelnen Fraktionen zusammengestellt:

Volumverhältnis Äther : Benzol	Siedepunkte der Makrofraktionen in Grad C.							
3 : 1	33	33	33	35	47	76	78	78

X. Gemisch Benzol (78·5 bis 79·0°)—Toluol (106°).

Volumverhältnis Benzol : Toluol	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.									
1 : 1	82	84	84	86	88	92	94	100	101.5	101

Die mit größeren Flüssigkeitsmengen zur Kontrolle durchgeführte Makrofraktionierung ergab annähernd gleiche Werte für die Siedepunkte der einzelnen Fraktionen.

XI. Gemisch benzoesaures Äthyl (204 bis 206·5°) — benzoesaures Amyl (240 bis 243°).

Volumverhältnis Benzoes. Äthyl : benzoes. Amyl	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.							
1 : 1	205 204 206 218 225 238 241 243 242·5							

IX. Gemisch Äthyl (31°) — Benzol (31°).
IV. Gemisch Alkohol (76·5 bis 77°) — Athylenbromid (127°).

Volumverhältnis	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.									
1 : 1	67 77 78 79 80 81 82 83 84 85 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86									

Bei diesem Gemisch wurde die Siedepunkte der Fraktionen an die gewöhnliche Destillation befreit und die Siedepunkte der einzelnen Fraktionen wurden. Die Siedepunkte der ersten Fraktionen waren entsprechend 33° C.

V. Gemisch Propylalkohol (9° bis 15°) — Athylenbromid (127°).

Volumverhältnis	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.									
1 : 1	81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90									

VI. Gemisch Aceton (54°) — Benzol (79°).
X. Gemisch Benzol (79°) — (0·0° bis 28·0°) Toluol (106°).

Volumverhältnis	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.									
Aceton : Benzol	101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110									

Die mit höheren Hitzeabspülungen zur Rückbildung durchgeführte Toluoldestillation ergab aussichtsreiche Weise um die Siedepunkte der einzelnen Fraktionen zu erhalten.

VII. Gemisch Toluol (106°) — Brombenzol (152°).

Volumverhältnis	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.									
Toluol : Brombenzol	208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217									

Ü

gena
3-An
mit
ein
habe
3-An
wirk
Bedi
schw
und
hinte
säur
heiße
vonlöst
desti
fäller
diese
freier
ausg
kein
welc

Ch

Über das β -Amyrin aus Manila-Elemiharz

Von

Alexander Rollett

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz

Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1922

Vesterberg¹, der als Erster die Bestandteile des Elemiharzes genauer untersuchte, konnte durch Einwirkung von Brom auf β -Amyrinacetat keine krystallisierten Produkte erhalten. Wie ich mit Zinke und Friedrich² zeigte, gelingt es, aus β -Amyrinbenzoat ein krystallisiertes Dibromsubstitutionsprodukt darzustellen. Ich habe nun versucht, durch Verseifung dieses Körpers zu dem Dibrom- β -Amyrin zu gelangen. Zum Unterschied vom isomeren α -Amyrin³ wirkt aber die Kalilauge hier aufspaltend. Ich habe je nach den Bedingungen mehr oder weniger eines Körpers erhalten, der sehr schwer löslich ist, nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und der, am Platinblech verascht, einen alkalischen Rückstand hinterläßt. Bei Aufschwemmen in Alkohol und Ansäuern mit Salzsäure wird der Niederschlag amorph und löst sich nunmehr in heißem Alkohol; beim Abkühlen jedoch entsteht auch bei Gegenwart von Mineralsäuren eine Gallerte.

Da daß β -Amyrinbenzoat sich in kaltem Eisessig sehr schwer löst und sich das gebildete Bromeinwirkungsprodukt beim Abdestillieren des Lösungsmittels zersetzt, kann es nur durch Ausfällen mit Wasser ohne große Verluste gewonnen werden. Um diesen kostspieligen Weg zu umgehen, habe ich versucht, vom freien β -Amyrin, welches in Eisessig bedeutend leichter löslich ist, ausgehend, zu einem Bromamyrin zu gelangen. Ich erhielt jedoch kein einheitliches Produkt, sondern eine Mischung zweier Körper, welche durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol getrennt

¹⁾ B 20, 1242 (1887), 23, 3186 (1890); 24, 3834, 3836, 3840 (1891).

²⁾ Monatshefte für Chemie, 41, 253 (1920).

³⁾ > > > > 42, 439 (1921).

werden konnten. Der größere Teil bestand aus in warmem Alkohol leicht löslichen Nadeln, der andere aus viereckigen Blättchen, die ziemlich schwer löslich sind. Der erste Bestandteil lässt sich nicht acetylieren und erwies sich durch die Analyse als Monobrom- β -Amyrinacetat, welches durch Umkristallisieren auf einen konstanten Schmelzpunkt von 235 bis 236° (unkorrigiert) gebracht werden konnte. Der zweite Körper schmolz auch nach mehrmaligem Umkristallisieren stets zwischen 210 bis 216° (unkorrigiert) unter Zersetzung und kann nach der Analyse als Dibrom- β -Amyrin angesehen werden.

Bei der Oxydation mit Chromsäure nach Vesterberg¹ entsteht ein Keton, das β -Amyron, welches in seinen Eigenschaften sowie den Eigenschaften seines Oxims, mit den Angaben des angeführten Autors übereinstimmt. Den Schmelzpunkt des Oxims fand ich bei 265 bis 267° (unkorrigiert) (Vesterberg 262 bis 263°). Wie Herr Privatdozent Dr. A. Zinke, der mir in liebenswürdigster Weise die Bearbeitung des β -Amyrin überlassen und dem ich an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche, vorschlagen hat,² ist dieser Körper, der Genfer Nomenklatur angemessen, besser als Amyranon zu bezeichnen und möchte ich die Substanz in Hinkunft in diesem Sinne benennen.

Das β -Amyranon erweist sich gegen Oxydationsmittel äußerst beständig. Versuche zur Oxydation mit Permanganat in Aceton ergaben stets das unveränderte Ausgangsmaterial zum größten Teile zurück. Auch die Oxydation des β -Amyrin mit der doppelten Menge, der zur Darstellung des Amyranons verwendeten Chromsäure, ändert nichts wesentlich an dem Reaktionsverlauf.

Wie schon Vesterberg angibt, kann das Produkt nicht völlig rein und mit scharfem Schmelzpunkt erhalten werden. Es lag die Vermutung nahe, daß es sich hier um die gleiche Erscheinung wie beim α -Amyrin² handeln könnte, was die Versuche auch bestätigten. Durch Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 200° erhält man, nach Ausschütteln mit Natronlauge und Umkristallisieren aus Aceton (vorsichtiger Wasserzusatz in der Siedehitze), einen in schönen Nadeln krystallisierenden Körper, der die Eigenschaften des β -Amyranon nicht mehr zeigt und einen scharfen Schmelzpunkt von 181 bis 182° (unkorrigiert) besitzt. Die Mischung dieses Produktes mit β -Amyranon Fp. 167 bis 168° ergab einen Schmelzpunkt von 136 bis 150°. Die Analysen stimmen mit den zu erwartenden Werten für das β -Amyrenolbenzoat überein. Durch Verseifung dieses Körpers erhält man das β -Amyranon zurück, welches durch Mischschmelzpunkt und Oxim identifiziert werden konnte.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

¹ B 24, 3836 (1891).

² Zinke, Monatshefte für Chemie, 42, 439 (1921).

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Anton Skrabal für die mir bei dieser Arbeit gewährten Unterstützungen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Experimenteller Teil.

Verseifung des Dibrom-β-Amyrinbenzoates.

0·16 g Substanz wurden mit 2·8 g Kaliumhydroxyd in 60 cm³ Alkohol 3 Stunden am Wasserbade erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt. Bei Erhitzen im Schmelzpunkttröhrchen tritt kein Schmelzen ein, sondern färbt sich die Substanz bis 300° langsam braun. Am Platinblech verascht, hinterbleibt ein stark alkalischer Rückstand.

Das Produkt wurde in Alkohol aufgeschwemmt und mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Es geht dabei in Lösung und fällt durch Wasserzusatz in weißen amorphen Flocken. Bei Versuchen, den Körper umzukristallisieren, erhielt ich stets Gallerten.

Das Produkt ist in heißem Eisessig leicht, in Aceton schwer löslich. In warmer konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rötlichgelber Farbe. Mit Eisenchlorid zeigt es keine Reaktion.

Bromierung des β-Amyrin.

0·6 g β-Amyrin wurde in warmem Eisessig gelöst, auf etwa 30° abkühlen gelassen und mit 7·5 cm³ einer Lösung von 1 cm³ Brom in 30 cm³ Eisessig versetzt. Es tritt lebhafte Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach eintägigem Stehen unter Chlorcalciumverschluß wurde vorsichtig mit Wasser gefällt, der ausgefallene Körper abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, zeigt er einen konstanten Schmelzpunkt von 235 bis 236° (unkorrigiert).

Der Körper lässt sich nicht acetylieren und erweist sich nach den Analysen als Monobrom-β-Amyrinacetat. Er ist in Äther, Alkohol (warm) und Eisessig leicht, in Chloroform, Ligroin, Essigester, Benzol und Aceton sehr leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe und grünlicher Fluoreszenz.

5·092 mg Substanz gaben 13·100 mg CO₂ und 4·270 mg H₂O.

Ber. für C₃₂H₅₁O₂Br: 70·17% C, 9·39% H.

Gefunden: 70·18% C, 9·38% H.

Aus den Mutterlaugen dieses Körpers lässt sich durch vorsichtiges Umkristallisieren eine kleine Menge eines Produktes gewinnen, welches in Alkohol bedeutend schwerer löslich ist. Es zeigt trotz mehrmaligem Umkristallisieren stets einen Schmelzpunkt von 210 bis 216° (unkorrigiert) unter stürmischer Zersetzung.

Der Körper ist, wie die Analyse ergibt, als Dibrom- β -Amyrin anzusehen.

4·985 mg Substanz gaben 11·285 mg CO₂ und 3·705 mg H₂O.

Ber. für C₃₀H₄₇OH.Br₂: 61·63% C, 8·28% H.

Gef.: 61·76% C, 8·32% H.

β -Amyranon (Amyron).

0·6 g β -Amyrin wurden in 15 cm³ Eisessig gelöst und mit 0·2 g in Eisessig gelöster Chromsäure tropfenweise versetzt. Nach Nachlassen der ersten Reaktion wurde eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, worauf das Produkt mit Wasser ausgefällt wurde. Durch Umkristallisieren aus Alkohol konnte ein Schmelzpunkt von 177 bis 179° (unkorrigiert) erreicht werden.

Das β -Amyranon ist in heißem Alkohol sowie in den meisten übrigen Lösungsmitteln leicht löslich; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. Der Körper konnte durch Umkristallisieren nicht weiter gereinigt werden.

4·362 mg Substanz gaben 13·485 mg CO₂ und 4·250 mg H₂O,

Ber. für C₃₀H₄₈O 84·91% C, 11·32% H.

Gef.: 84·34% C, 10·90% H.

Amyranonoxim.

0·15 g β -Amyranon wurde in Alkohol und Äther gelöst und mit 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0·3 g krystallisiertem Natriumcarbonat 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Durch vorsichtigen Wasserzusatz und Erwärmen konnte das Amyranonoxim krystallisiert gewonnen werden. Der Schmelzpunkt lag nach Umkristallisieren aus Alkohol—Äther bei 265—267° (unkorrigiert).

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

4·402 mg Substanz gaben 13·205 mg CO₂ und 4·450 mg H₂O.

Berechnet für C₃₀H₄₈NOH: 81·94% C, 11·24% H.

Gef.: 81·90% C, 11·31% H.

Versuch zur Oxydation des β -Amyranons mit Kaliumpermanganat.

β -Amyranon wurde mit der halben Menge Kaliumpermanganat in Acetonlösung gekocht. Das erhaltene Produkt wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Oxalsäure zur Entfernung des Braunsteins versetzt. Der ausgefallene Körper zeigte nach dem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 176 bis 177° (unkorrigiert) und erweist sich auch durch die Oximierung als unverändertes Ausgangsmaterial. Nebenprodukte konnten hiebei nicht gewonnen werden.

β -Amyrenolbenzoat.

β -Amyranon Fp. 170° wurden mit einem Überschuß von Benzoylchlorid im Ölbad innerhalb einer Stunde auf 200° erhitzt. Bei 130° beginnt lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung; das erkaltete Produkt wurde zur Zerstörung des Benzoylchlorids mit Lauge geschüttelt, der ausgefallene Körper abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus Aceton mit vorsichtigem Wasserzusatz in der Siedehitze oder aus Alkohol umkristallisiert, konnte der konstante Schmelzpunkt von 181 bis 182° (unkorrigiert) erhalten werden.

Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln leicht, in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol sehr leicht löslich; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe.

4·465 mg Substanz gaben 13·770 mg CO_2 und 3·985 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_3$: 84·03% C, 9·92% H.

Gef.: 84·13% C, 9·99% H.

Verseifung des β -Amyrenolbenzoats.

0·15 g Benzoat wurde mit 25 cm^3 5prozentiger alkoholischer Kalilauge am Wasserbad erhitzt, schließlich mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und erwärmt. Bei Abkühlen schied sich das Verseifungsprodukt in schönen Krystallen vom Schmelzpunkt 168° aus. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde ein Fp. 174° (unkorrigiert) erhalten.

Der Mischschmelzpunkt mit reinem β -Amyranon Fp. 178° lag bei 176°. Der Schmelzpunkt des reinen Oxims dieses Körpers war 267° (unkorrigiert), welcher mit dem des β -Amyranonoxims identisch ist.

Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen

III. Mitteilung

Versuche zur elektrolytischen Abscheidung der Alkalimetalle aus Lösungen in wasserfreiem Pyridin

Von

Robert Müller, F. Hölzl, A. Pontoni und O. Wintersteiner

(Mit 12 Textfiguren)

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1922)

1. Lithium aus Lithiumchlorid.

a) Nach Versuchen mit Alfred Pontoni.

Die Abscheidung des Lithiums bezügliche Literaturangaben sind in geringer Anzahl vorhanden. So hat Kahlenberg¹ ein Verfahren angegeben, um Lithium aus gesättigten Lithiumchloridlösungen in Pyridin präparativ durch Elektrolyse zu gewinnen.

Die Abscheidungsbedingungen des Lithiums aus LiCl in Pyridin haben aber vor allem E. H. Patten und R. Mott² näher untersucht. Zu erwähnen wäre noch eine Arbeit von Wittek³ über die Zersetzungsspannungen des LiCl an verschiedenen Metallen.

Es schien uns interessant, die Abscheidung des Lithiums nochmals mit der von einem von uns⁴ in Mitteilung I beschriebenen Versuchsanordnung zu studieren, welche die dort erwähnten Mängel der Patten'schen Anordnung nicht besaß.

¹ Journ. of Phys. Chem., 4, 349.

² Journ. of Phys. Chem., 12, 49, 1908.

³ Diss. Graz. 1920.

⁴ Monatshefte f. Chem., 43, Heft 2, 1922.

Das Salz wurde zur vollständigen Entwässerung eine halbe Stunde im trockenen Chlorwasserstoffstrom auf 150 bis 200° erhitzt. Zur Untersuchung gelangten die gesättigte, die 1 normale und die 0·1 normale Lösung. Als Kathodenmaterial wurde in einzelnen Fällen auch Quecksilber verwendet.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 7 enthalten und einige Versuchsreihen zur besseren Veranschaulichung als Stromdichte-Potentialkurven in Fig. 1 bis 3 dargestellt, wobei die Kathodenkurve vom Punkt 0 nach links, die Anodenkurve nach rechts gezeichnet ist. Die Zersetzungskurve ist der Einfachheit halber in derselben Figur nach rechts aufgetragen.

Es muß bemerkt werden, daß nicht alle Kurven mit gleichen Elektrodenabständen aufgenommen wurden, weshalb zwei Kurven derselben Lösung verschiedene Steigung zeigen müssen, entsprechend der Änderung des Gliedes Stromstärke \times Widerstand; der Zersetzungspunkt bleibt selbstverständlich derselbe. Die Versuchstemperatur war in allen Fällen 18° C.

Die Leitfähigkeit der verwendeten Lösungen war außer der 1 normalen Lösung eine sehr schlechte, so daß es oft schwer wurde, die Messungen mit dem Kapillarelektrometer befriedigend durchzuführen.

1 normale und gesättigte Lösung (Fig. 1) lieferten ganz gleiche Werte für die Zersetzungsspannung, nämlich 4·05 Volt. Patten (l. c.) gibt für LiCl (1·35%) in Pyridin den Wert 4·0 an, Wittek (l. c.) findet für eine 1·6 normale Lösung 4·2 Volt. Für die 0·1 normale Lösung (Fig. 2) ergibt sich der Wert 4·18 Volt, also um wenig höher, wie zu erwarten war. Quecksilber depolarisiert die Abscheidung um mehr als 1 Volt, es ergibt sich die Zersetzungsspannung in diesem Falle zu 2·83 Volt, Wittek gibt 2·9 Volt an. Die Übereinstimmung ist demnach eine gute.

Die Einzelpotentialmessungen verlangten viel Mühe und Geduld. Vor allem war eine der lästigsten Fehlerquellen die Polarisierung der verwendeten nichtwässerigen Bezugselektroden.

Die Nachlieferung verbrauchter Ionen scheint in nichtwässerigen Lösungen sehr langsam zu verlaufen, weshalb sich Elektroden mit nichtwässerigen Elektrolyten viel langsamer erholen, als solche mit wässerigen Lösungen. Es mußte daher bei der Kompensation der zu bestimmenden elektromotorischen Kräfte sehr vorsichtig verfahren werden, so daß möglichst keine stärkeren Stromstöße durch die nichtwässerigen Ketten durchgingen. Dies wurde ziemlich unvollständig dadurch erreicht, daß wir den Brückengleitkontakt im vorhinein an jene vermutliche Stelle brachten, an der der Ausschlag Null zu erwarten war. Dies konnte natürlich nicht immer erreicht werden. Es herrscht demnach bei den Einzelpotentialmessungen, besonders bei höheren Spannungen eine gewisse Unsicherheit.

Um die unbestimmbaren Flüssigkeitspotentiale aus der Darstellung der Ergebnisse auszuschalten, sind alle Einzelpotentiale der

Tabellen und Figuren auf die Elektrode $\text{Ag}/\text{AgNO}_3 \cdot 1\text{ norm.}$ in Pyr. = 0 bezogen, welche, wie der eine von uns in Mitteilung I gezeigt hat, sehr gut reproduzierbar ist. In einzelnen Fällen, wo die Umrechnung der Potentiale auf Wasserstoff = 0 wünschenswert erschien, geschah dies unter Zugrundelegung des Wertes +28 Volt für die Silber-Pyridinelektrode, bezogen auf Wasserstoff = 0.

Aus der graphischen Darstellung in Fig. 1 ergibt sich, daß das Einzelpotential des Lithiums in 1 norm. LiCl -Lösung, bezogen auf die Silber-Pyridinelektrode 3.1 Volt, bezogen auf die Wasserstoffelektroden 2.82 Volt beträgt, welcher Wert sich aus zwei Messungen (Tabellen 1 und 2) übereinstimmend ergab. Der anodische Zersetzungspunkt, welcher einer (depolarisierten) Chlorabscheidung entspricht, zeigt den Wert:

$$E_{\text{Ag}/\text{Pyr}} = +0.85 \text{ oder } E_h = +1.3 \text{ Volt.}$$

Die Summe von Kathoden- und Anodenpotential ist 3.93 Volt, die Übereinstimmung mit dem Werte der Zersetzungsspannung von 4.05 Volt, demnach in Anbetracht der erwähnten Fehlerquellen eine befriedigende. Der im Reststrom auftretende kurze Anstieg, der übrigens bei den meisten Kurven auftritt, ist auf geringen Wasser gehalt der Lösung oder auf andere kleine Verunreinigungen zurückzuführen.

Das Abscheidungspotential des durch Quecksilber depolarisierten Lithiums beträgt:

$$E_{\text{Ag}/\text{Pyr}} = -2.18 \text{ Volt, beziehungsweise } E_h = -1.9 \text{ Volt.}$$

Bei der 0.1 normalen und besonders der gesättigten Lösung zeigten die Kathodenpotentiale große Unregelmäßigkeiten, so daß die Konstruktion eines Zersetzungspunktes unmöglich wurde. Die gesättigte Lösung vor allem trotzte allen Versuchen, es konnte daher nur die Zersetzungsspannungskurve aufgenommen werden.

Um zu erfahren, welchen Einfluß die Gegenwart von Wasser bei der Elektrolyse dieser Lösungen hat, wurde auch in zwei Fällen die Messung einer 1 norm. LiCl -Lösung mit 5% und 10% Wasser durchgeführt (Tabellen 4 und 5). Die gefundenen Werte zeigen ein gänzlich verändertes Bild. Die 1 norm. LiCl -Lösung ist in Fig. 3 dargestellt. Mit Erreichung einer bestimmten Stromdichte tritt ein Abfall der Kurven ein, was mit der Abscheidung von LiOH und Bildung einer schlechteitenden Haut erklärt werden kann. Diese Beobachtungen bestätigen die Angaben Patten's (l. c.), daß kleine Mengen von Wasser große Unregelmäßigkeiten zur Folge haben. Deshalb wurde bei der weiteren Untersuchung besondere Sorgfalt auf die Wasserfreiheit der Lösungen gelegt.

Tabelle 1.
LiCl 1 normal.

Stromdichte Amp./cm ² $\times 10^{-5}$	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
0	0.71	-0.48	+0.22
2	0.9	-0.55	+0.34
5	1.41	-0.79	+0.62
6	1.89	-1.15	+0.74
6	2.01	-1.28	+0.78
6	3.72	-2.91	+0.82
8.6	3.92	-3.07	+0.83
22	4.31	-3.14	+0.84
35	4.50	-3.15	+0.86
43.5	4.65	-3.15	+0.87
61.6	4.85	-3.14	+0.89
92	5.2	-3.20	+0.92
111	5.49	-3.21	+0.925
154	6.05	-3.23	+0.93
192	6.45	-3.20	+0.96
288	7.4	-3.31	+1.0

Tabelle 2.
LiCl 1 normal.

Stromdichte Amp./cm ² $\times 10^{-5}$	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
5	0.96	-0.72	-0.24
6	2.21	-2.08	-0.13
7	2.72	-2.58	+0.14
12	3.92	-	-
20	4.51	-2.98	+0.86
43	5.04	-3.08	+0.87
73	5.68	-	-
112	6.68	-3.09	+0.925
141	7.56	-3.10	+0.94

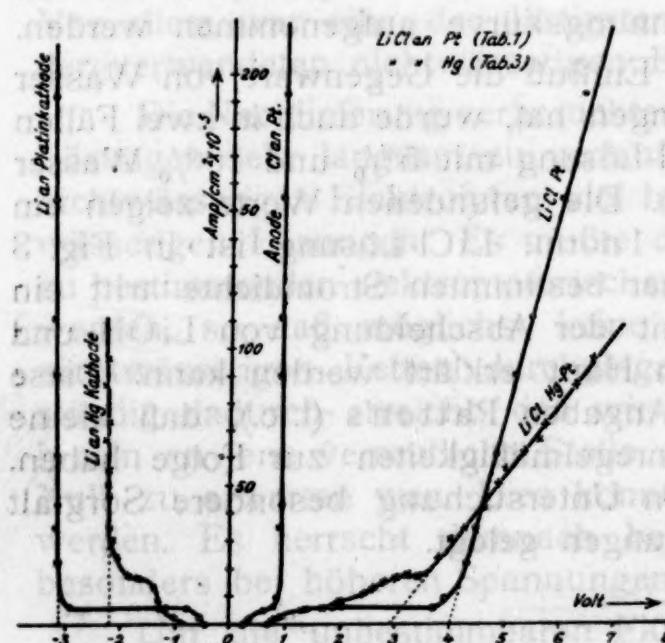


Fig. 1 (zu Tab. 1, 2 und 3).

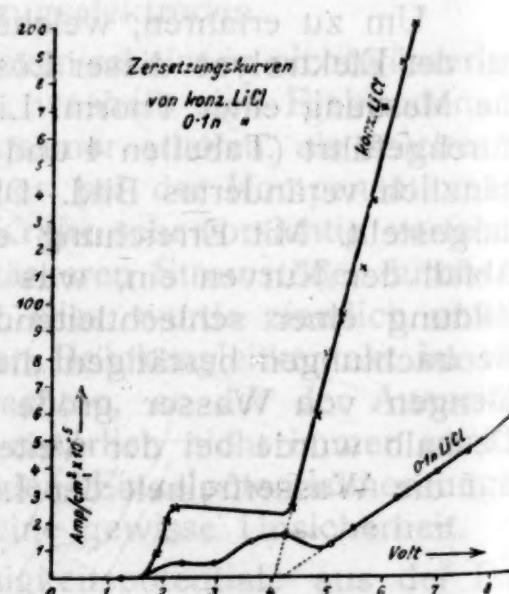


Fig. 2 (zu Tab. 4 und 5).

Tabelle 3.
LiCl 1 normal, Hg-Kathode.

Anodenpotential	Stromdichte	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
	Amp./ $cm^2 \times 10^{-5}$			
-0.24	2	0.79	-0.95	- 0.16
-0.13	2.5	1.16	-1.00	- 0.15
-0.14	4.2	1.37	-	-
-0.86	6	1.74	-1.26	+ 0.485
-0.87	8	2.03	-	-
-0.925	11.5	2.48	-1.31	+ 0.85
-0.94	13.5	2.605	-1.35	+ 0.84
-	17	3.06	-1.68	+ 0.85
-	18	3.28	-1.58	+ 0.86
-	17	3.44	-1.84	+ 0.85
-	24.5	3.82	-2.04	+ 0.86
-	31	4.04	-2.11	+ 0.866
-	35	4.32	-2.22	+ 0.87
-	47.5	4.72	-2.19	+ 0.874
-	51	4.91	-2.23	+ 0.87
-	56	5.07	-2.21	+ 0.873
-	63	5.37	-	-
-	67	5.63	-2.24	+ 0.875
-	73	5.78	-2.21	+ 0.874
-	87	6.30	-2.26	+ 0.88
-	97.5	6.57	-2.22	+ 0.90

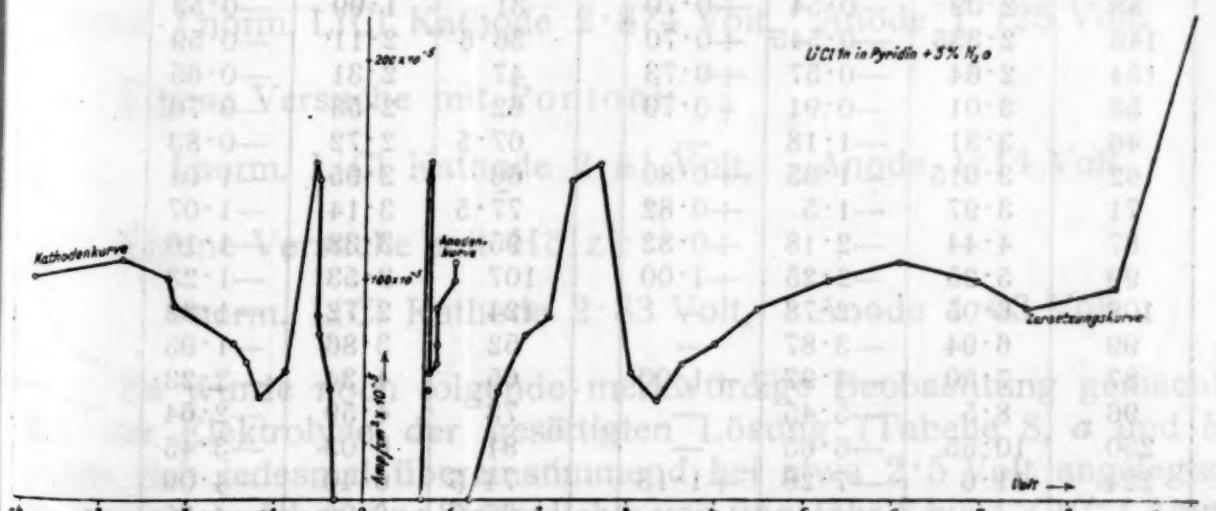


Fig. 3 (zu Tabelle 6).

Tabelle 4.
LiCl 0·1 normal.

	Stromdichte Amp./cm ² $\times 10^{-5}$	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
0	1·26	-0·96	+0·30	
5	2·375	-1·6	+1·33	
5·1	2·95	-1·77	+1·58	
12	3·63	-1·87	+1·58	
14	4·23	-3·08	+1·58	
12	5·07	-3·26	+1·58	
17·5	5·48	-3·30	+1·59	
28	6·33	-3·28	+1·65	
38	7·01	-3·36	+1·58	
44	7·62	-3·25	+1·58	
49	7·91	-3·32	+1·52	

Tabelle 6.
LiCl 1 normal + 5% H₂O.

	Stromdichte Amp./cm ² $\times 10^{-5}$	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
0	1·19	-0·34	+0·65	
50	1·535	-0·41	+0·7	
75	1·825	-0·53	-	
83	2·09	-0·54	+0·70	
146	2·335	-0·545	+0·70	
154	2·64	-0·57	+0·73	
58	3·01	-0·91	+0·73	
46	3·31	-1·18	-	
62	3·615	-1·35	+0·80	
71	3·97	-1·5	+0·82	
87	4·44	-2·18	+0·82	
99	5·25	-2·25	+1·00	
108	6·05	-2·78	-	
99	6·94	-3·87	-	
87	7·50	-4·37	+1·00	
96	8·5	-5·45	-	
250	10·55	-6·65	-	
224	11·6	-7·28	+1·13	

Tabelle 5.

LiCl gesättigt.

	Stromdichte Amp./cm ² $\times 10^{-5}$	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
9	1·95			
21	2·12			
25	2·24			
25	4·39			
58	4·83			
79	5·02			
96	5·20			
112·5	5·67			
137	5·83			
170	6·03			
187	6·39			
200	6·54			

Tabelle 7.

LiCl 1 normal + 10% H₂O.

	Stromdichte Amp./cm ² $\times 10^{-5}$	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
1·6	1·13		-0·15	
6·4	1·42		-0·27	
24	1·69		-0·41	
31	1·99		-0·53	
36·6	2·11		-0·59	
47	2·31		-0·65	
62	2·53		-0·76	
67·5	2·72		-0·83	
66	2·95		-1·01	
77·5	3·14		-1·07	
95	3·38		-1·16	
107	3·53		-1·23	
124	2·72		-1·33	
52	3·86		-1·95	
65	4·34		-2·23	
73	4·59		-2·64	
81	6·03		-3·45	
67·5	6·40		-4·09	
67·5	6·92		-4·65	
67·5	7·60		-5·31	

b) Nach Versuchen mit F. Hözl.

Wegen der erwähnten Schwierigkeiten und Unsicherheiten bei der Messung der Potentiale wurden später dieselben Versuche unter Anwendung eines Dolezalek'schen Binantenelektrometers als Spannungsmesser wiederholt, wobei die in Frage kommenden Potentiale viel genauer und sehr gut reproduzierbar gemessen werden konnten. Als Bezugselektrode wurde nur die Ag/Pyr.-Elektrode verwendet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 8, 9 und 10 enthalten und in den Figuren 4, 5 und 6 dargestellt.

Außerdem wurden die Potentialdifferenzen der Ketten
Li/LiCl (verschiedener Konzentration)/AgNO₃ 0·1 norm./Ag
gemessen.

	LiCl		
	gesättigt	1 normal	0·1 normal
Kathodisches Abscheidungspotential	3·09	3·12	—
Anodisches Abscheidungspotential	0·73	0·74	0·76
Kathod. Polarisation nach Stromunterbrechung ..	3·08	3·105	4·50
Kette Li/LiCl/Ag-Pyr.-Elektrode	—	3·16	3·2
Summe von Anoden- und Kathodenpotential	3·82	3·86	—
Gefundene Zersetzungsspannung	3·8	zirka 3·9	—

Bei der 1normalen und 0·1normalen Lösung erfolgt der Anstieg der Zersetzungskurve nicht geradlinig, sondern gekrümmt, die Konstruktion eines Zersetzungspunktes ist in diesen Fällen ohne Willkür nicht möglich. Doch dürfte die Summe des anodischen und kathodischen Zersetzungspunktes dem Werte für die Zersetzungsspannung sehr nahe kommen.

Es sollen nun die früher gefundenen Werte für den anodischen und kathodischen Zersetzungspunkt, bezogen auf Wasserstoff = 0, mit den jetzigen Versuchen verglichen werden:

Patte (l. c.):

zirka 1 norm. LiCl Kathode 2·874 Volt, Anode 1·125 Volt.

Eigene Versuche mit Pontoni:

1 norm. LiCl Kathode 2·81 Volt, Anode 1·14 Volt.

Eigene Versuche mit Hözl:

1 norm. LiCl Kathode 2·83 Volt, Anode 1·03 Volt.

Es wurde noch folgende merkwürdige Beobachtung gemacht. Bei der Elektrolyse der gesättigten Lösung (Tabelle 8, a und b) ergab sich jedesmal übereinstimmend bei etwa 2·5 Volt angelegter Spannung, welcher eine Stromdichte von ungefähr $3 \text{ bis } 4 \times 10^{-4}$ Amp. pro cm² entspricht, ein plötzliches Springen des Anodenwertes nach

der negativen Seite, und zwar, wie man aus Fig. 4 deutlich sieht, im Augenblick der ersten Lithiumabscheidung. Dieselbe Erscheinung wurde auch einmal bei der 1 normalen Lösung beobachtet (Fig. 5).

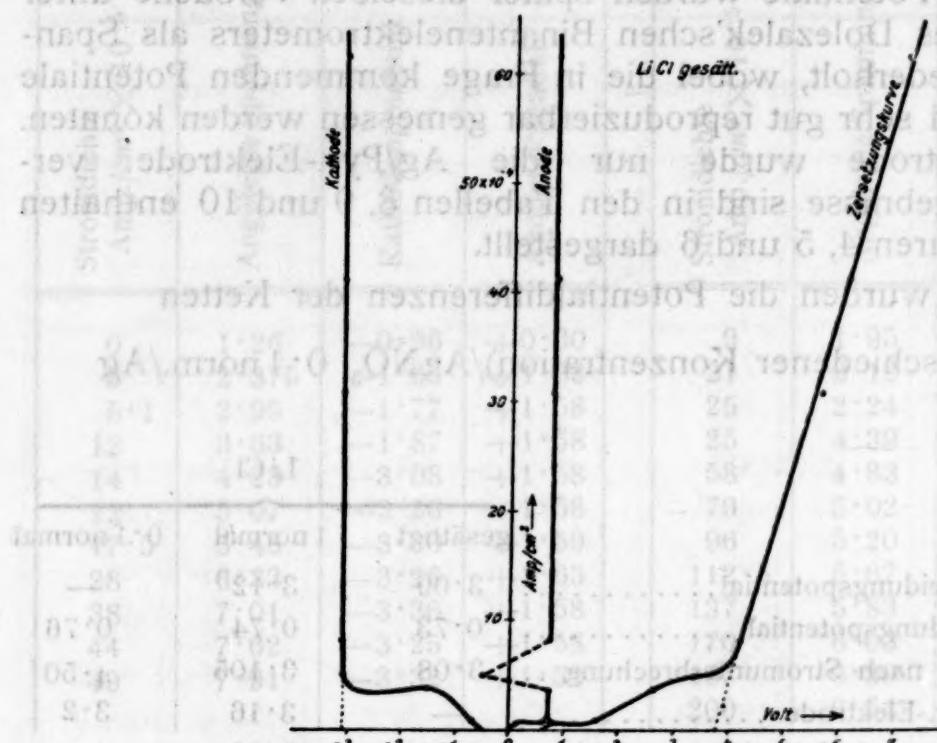


Fig. 4.

Bei etwas höheren Stromdichten ($10/10^{-4}$) erreicht das Anodenpotential wieder den ursprünglichen Wert. Die Deutung dieser Erscheinung ist uns bisher nicht gelungen.

Tabelle 8 a.

LiCl gesättigt.

Stromdichte Amp./cm ² $\times 10^{-4}$	Angelegte Spannung	Anoden- potential	Kathoden- potential	Kathoden- Polarisat. ohne Stromdurchgang
0.8	0.694	+0.90	-0.61	-0.49
1.5	1.454	+0.66	-0.65	-0.50
3.6	2.275	+0.69	-3.13	-3.107
6.2	3.59	+0.02	-3.13	-3.104
10.1	4.523	+0.78	-3.133	-3.112
23.7	5.270	+0.78	-3.125	-3.108
38.1	6.012	+0.792	-3.125	-3.108
57.7	6.981	+0.792	-3.133	-3.112
80.1	8.074	+0.796	-3.125	-3.102

Tabelle 8b.

Stromdichte Amp./cm ² $\times 10^{-4}$	Angelegte Spannung	Anoden- potential	Kathoden- potential	Kathoden- Polarisat. ohne Stromdurchgang
0.58	0.815	+0.174	-0.612	-0.491
0.83	1.661	+0.732	-1.488	-0.544
3.6	2.665	+0.740	-1.480	-0.664
4.8	3.436	+0.461	-3.027	-3.005
8.2	4.271	+0.763	-3.073	-3.050
30.9	5.615	+0.791	-3.104	-3.081
41.2	6.115	+0.798	-3.112	-3.090
61.8	7.207	+0.758	-3.108	-3.090

Tabelle 9.

LiCl 1 normal.

Stromdichte Amp./cm ² $\times 10^{-4}$	Angelegte Spannung	Anoden- potential	Kathoden- potential	Kathoden- Polarisat. ohne Stromdurchgang
0.57	0.899	+0.544	-0.317	—
1.75	1.525	+0.739	-0.634	—
2.06	2.273	+0.739	-1.375	-1.133
1.68	3.171	+0.739	-2.168	-1.39
2.59	3.883	-0.189	-3.150	-3.017
7.2	4.214	+0.746	-3.105	-3.090
17.0	4.698	+0.771	-3.165	-3.105
42.2	5.499	+0.781	-3.180	-3.105
61.9	6.238	+0.795	-3.191	-3.105

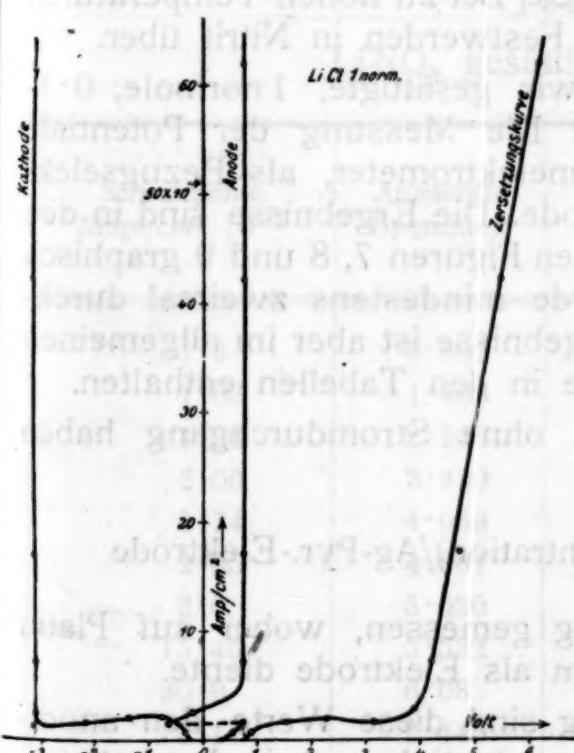


Fig. 5.

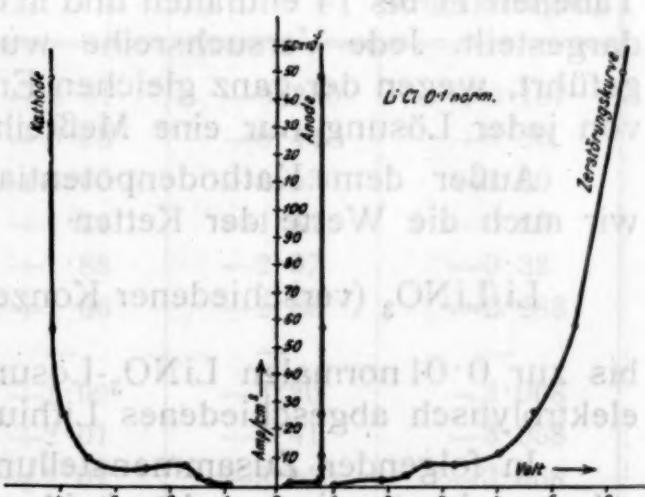


Fig. 6.

der negativen Seite, und Tabelle 10.
LiCl 0·1 normal.

Stromdichte Amp./cm ² $\times 10^{-5}$	Angelegte Spannung	Kathoden- potential	Anoden- potential	Kathoden- Polarisat. ohne Stromdurchgang
0·94	1·012	-0·944	+0·200	—
1·30	1·904	-1·312	+0·716	—
2·66	2·300	-1·451	+0·748	-0·644
6·69	2·740	-1·743	+0·764	-1·518
6·5	3·233	-2·417	+0·756	—
10·34	4·072	-3·502	+0·764	-3·060
26·6	4·692	-3·966	+0·792	—
57·5	5·440	-4·212	+0·800	-3·668
149·8	6·351	-4·302	+0·780	-3·780

2. Lithium aus Lithiumnitrat.

(Nach Versuchen mit F. Hözl).

Über die Elektrolyse von Lösungen des Lithiumnitrats in Pyridin sind in der Literatur keine Angaben zu finden.

Bei unseren Versuchen zeigte es sich, daß gerade diese Lösungen ein besonders klares Bild der elektrolytischen Abscheidung des Lithiums zu geben vermögen.

Die Entwässerung des LiNO_3 ist schwierig und geschah durch vorsichtiges Erhitzen des Hydrats auf höchstens 105° unter gleichzeitigem Absaugen des Wasserdampfes. Bei zu hohen Temperaturen geht das pulverförmige Nitrat unter Festwerden in Nitrit über.

Zur Elektrolyse verwendeten wir gesättigte, 1 normole, 0·1 normale und 0·01 normale Lösung. Die Messung der Potentiale erfolgte durchwegs mit dem Binantenelektrometer, als Bezugselektrode diente allein die Ag/Pyr.-Elektrode. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 11 bis 14 enthalten und in den Figuren 7, 8 und 9 graphisch dargestellt. Jede Versuchsreihe wurde mindestens zweimal durchgeführt, wegen der ganz gleichen Ergebnisse ist aber im allgemeinen von jeder Lösung nur eine Meßreihe in den Tabellen enthalten.

Außer dem Kathodenpotential ohne Stromdurchgang haben wir auch die Werte der Ketten

Li/LiNO_3 (verschiedener Konzentration)/Ag-Pyr.-Elektrode

bis zur 0·01 normalen LiNO_3 -Lösung gemessen, wobei auf Platin elektrolytisch abgeschiedenes Lithium als Elektrode diente.

In folgender Zusammenstellung sind diese Werte den anodischen und kathodischen Abscheidungspotentialen sowie den kathodischen Polarisationen (ohne Stromdurchgang) gegenübergestellt.

	gesättigt	1 normal	0·1 normal	0·01 normal
Anodischer Zersetzungspunkt	2·00	1·90	1·76	unbestimmt
Kathodischer Zersetzungspunkt....	3·06	3·09	—	»
Kathodische Polarisation ohne Stromdurchgang	3·06	3·09	3·10	0·1 normal »
Kette Li/LiNO ₃ /Ag-Pyr.-Elektrode ..	2·86	3·05	3·10	3·15
Summe Anode+Kathode.....	5·01	4·09	4·86	—
Zersetzungsspannung	5·01	—	—	—

Die Werte der Kette Li/LiNO₃/Ag-Pyr.-Elektrode bleiben im allgemeinen etwas hinter den kathodischen Zersetzungspunkten und der kathodischen Polarisation zurück. Dies dürfte auf die lokal-aktive Auflösung der Lithiumelektrode in Pyridin zurückzuführen sein, wobei sich die Li-Ionenkonzentration erhöht und somit das Potential edler wird. Die Werte der kathodischen Zersetzungspunkte dürften daher dem wahren Lithiumpotential näher kommen. Bei der 0·1 normalen Lösung erfolgt der Anstieg des Kathodenpotentials nicht geradlinig, weshalb die Konstruktion des Zersetzungspunktes nicht möglich ist.

Die 0·01 normale Lösung ergibt keine Lithiumabscheidung, was ohne weiteres aus Fig. 9 ersichtlich ist, da sowohl die Zersetzungsspannung als auch das Kathodenpotential niemals die für Lithiumabscheidung charakteristischen Werte zeigen. Offenbar ist die Lösungsgeschwindigkeit des Lithiums in Pyridin größer als die Geschwindigkeit der Abscheidung aus solchen verdünnten Lösungen.

Tabelle 11.

LiNO₃ gesättigt (rund 4 normal).

Stromdichte Amp./cm ² .10 ⁻⁴	Angelegte Spannung	Anoden- potential	Kathoden- potential	Kathodische Polarisation ohne Stromdurchgang
1·5	0·802	+0·61	-0·250	+0·187
1·03	1·463	+0·98	-0·44	+0·20
1·34	2·235	+1·65	-0·530	-0·20
2·06	3·420	+1·74	-1·41	-0·26
2·74	4·089	+1·88	-2·97	-0·32
2·05	4·801	+1·86	-2·88	-2·288
2·0	5·030	—	—	—
15·45	5·532	+1·99	-3·20	-3·068
30·9	6·08	+2·01	-3·41	-3·058
73·1	7·440	+2·01	-3·950	-3·058
144·2	9·81	+2·06	-4·187	-3·052

Tabelle 12.

LiNO₃ 1 normal.

Stromdichte Amp./cm ² .10 ⁻⁴	Angelegte Spannung	Anoden- potential	Kathoden- potential	Kathodische Polarisation ohne Stromdurchgang
0.76	0.795	+0.561	-0.245	-0.173
1.0	1.46	+0.920	-0.490	-0.204
1.7	2.114	+1.426	-0.602	-0.235
2.4	3.172	+1.61	-1.326	-0.275
2.23	3.815	+1.596	-2.060	-1.428
2.03	4.345	+1.591	-2.530	-2.101
2.7	4.930	+1.632	-3.120	-2.856
15.58	5.814	+2.020	-3.203	-3.101
40.2	6.691	+2.114	-3.315	-3.101
64.1	7.374	+2.132	-3.368	-3.101
99.2	8.315	+2.193	-3.397	-3.101
153.9	9.590	+2.213	-3.274	-3.101

Tabelle 13.

LiNO₃ 0.1 normal.

Stromdichte Amp./cm ² .10 ⁻⁴	Angelegte Spannung	Kathoden- potential	Anoden- potential	Kathodische Polarisation ohne Stromdurchgang
0.81	0.645	-0.435	+0.210	-0.318
1.23	1.597	-0.561	+1.035	-0.529
1.65	2.472	-1.075	+1.395	-1.073
2.66	3.288	-1.652	+1.635	-1.384
3.07	3.930	-2.307	+1.623	-2.20
3.68	4.856	-2.826	+1.820	-2.75
6.04	5.773	-3.180	+1.768	-2.93
9.44	6.053	-3.720	+1.852	-3.00
33.9	7.244	-3.712	+1.921	-3.02
51.5	8.140	-3.712	+1.945	-3.02
101.0	9.900	-3.708	+2.016	-3.01

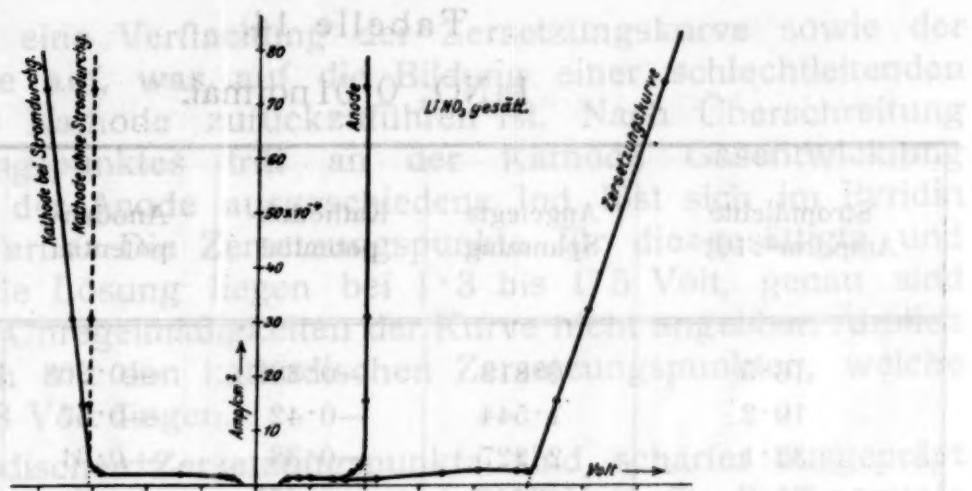


Fig. 7.

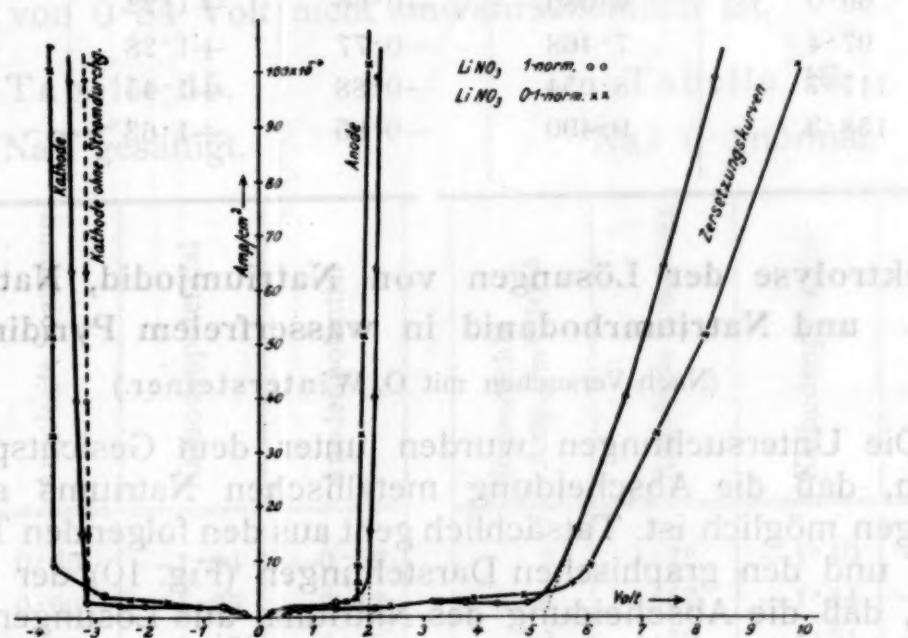


Fig. 8.

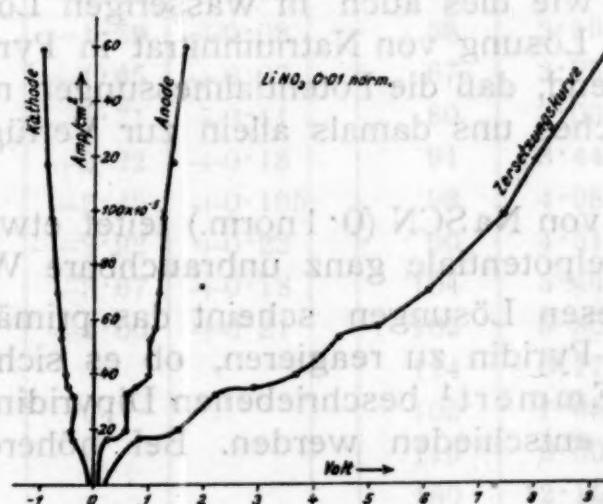


Fig. 9.

Tabelle 14.

LiNO₃ 0·01 normal.

Stromdichte Amp./cm ² .10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Kathoden- potential	Anoden- potential	Kathodische Polarisation ohne Stromdurchgang
16·5	0·818	-0·386	+0·208	-0·376
19·2	1·544	-0·42	+0·57	-0·40
32·1	2·227	-0·38	+0·61	-0·38
35·0	2·920	-0·475	+0·78	-0·40
38·5	3·663	-0·52	+1·03	-0·40
52·8	4·455	-0·58	+1·04	-0·40
56·8	5·168	-0·60	+1·14	-0·45
69·0	6·080	-0·66	+1·22	-0·44
97·4	7·468	-0·77	+1·28	-0·74
117·7	8·054	-0·88	+1·45	-0·80
158·3	9·490	-0·95	+1·68	-0·82

3. Elektrolyse der Lösungen von Natriumjodid, Natriumnitrat und Natriumrhodanid in wasserfreiem Pyridin.

(Nach Versuchen mit O. Wintersteiner.)

Die Untersuchungen wurden unter dem Gesichtspunkte begonnen, daß die Abscheidung metallischen Natriums aus diesen Lösungen möglich ist. Tatsächlich geht aus den folgenden Tabellen 15 bis 19 und den graphischen Darstellungen (Fig. 10) der Ergebnisse hervor, daß die Abscheidung des Natriums aus Lösungen in Pyridin bis zu den von uns verwendeten höchsten Stromdichten von etwa 0·0023 Amp./cm², bei 10 Volt angelegter Spannung, nicht möglich ist. Verwendet man als Kathodenmaterial Quecksilber, so erfolgt Amalgambildung, wie dies auch in wässerigen Lösungen der Fall ist. Die gesättigte Lösung von Natriumnitrat in Pyridin erwies sich derart schlechtleitend, daß die Potentialmessungen mit dem Kapillarelektrometer, welches uns damals allein zur Verfügung stand, unmöglich waren.

Die Lösung von NaSCN (0·1 norm.) leitet etwas besser, ergab aber für die Einzelpotentiale ganz unbrauchbare Werte.

In allen diesen Lösungen scheint das primär abgeschiedene Natrium mit dem Pyridin zu reagieren, ob es sich hierbei um die Bildung des von Emmert¹ beschriebenen Dipyridinnatrium handelt, kann hier nicht entschieden werden. Bei höheren Stromdichten

¹ Ber. d. Deutschen Chem. Ges., 47, III, 2598, 1914; 50, I, 31, 1917; 54, I, 204, 1921.

tritt plötzlich eine Verflachung der Zersetzungskurve sowie der Kathodenkurve auf, was auf die Bildung einer schlechteitenden Haut an der Kathode zurückzuführen ist. Nach Überschreitung des Zersetzungspunktes tritt an der Kathode Gasentwicklung auf. Das an der Anode ausgeschiedene Jod löst sich im Pyridin mit brauner Farbe. Die Zersetzungspunkte für die gesättigte und die 0·1 normale Lösung liegen bei 1·3 bis 1·5 Volt, genau sind sie wegen der Unregelmäßigkeiten der Kurve nicht angebar. Ähnlich verhält es sich mit den kathodischen Zersetzungspunkten, welche bei etwa 1·58 Volt liegen.

Die anodischen Zersetzungspunkte sind schärfer ausgeprägt und liegen für die gesättigte Lösung bei 0·17 Volt, für die 1 normale bei 0·22 Volt (bezogen auf die Ag/Pyr.-Elektrode). Auf die Wasserstoffelektrode umgerechnet erhält man rund 0·5 Volt, ein Wert, der verglichen mit dem Entladungspotential des Jods in wässrigen Lösungen von 0·54 Volt nicht unwahrscheinlich ist.

Tabelle 15.
NaJ gesättigt.

Tabelle 16.
NaJ 0·1 normal.

Stromdichte Amp./cm ² .10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential	Stromdichte Amp./cm ² .10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
19·6	0·65	-1·04	-0·52	2	1·22	-1·10	-0·02
5·6	0·90	-1·25	-0·42	4	1·57	-1·44	+0·09
30·4	1·05	-1·475	-0·45	10	1·70	-1·51	+0·29
47·0	1·31	-1·50	-0·26	32	1·96	-1·52	+0·16
56·0	1·69	-1·53	+0·95	35	2·14	-1·54	+0·21
70·0	1·87	-1·57	+0·085	37	2·32	-1·55	+0·305
90·0	2·13	-1·59	+0·03	58	2·59	-1·56	+0·16
140·0	3·01	-1·65	+0·07	67	2·75	-1·56	+0·175
182·0	3·60	-1·71	+0·11	80	3·03	-1·56	+0·17
188·0	3·78	-2·22	+0·18	91	3·44	-1·61	+0·19
199·0	4·26	-2·45	+0·195	98	4·08	-1·82	+0·20
210·0	5·50	-2·92	+0·22	90	4·51	-2·31	+0·18
218·0	8·00	-3·67	+0·18	104	5·46	-3·02	+0·18
232·0	10·50	-4·66	+0·21	102	5·80	-3·17	+0·15
				114	6·77	-3·91	+0·17
				105	7·65	-4·24	+0·16
				115	9·00	-5·60	+0·18
				180	12·15	-7·06	+0·19
				191	-	-7·43	-

Tabelle 17.
NaJ 0·1 norm. Hg-Kathode.

Stromdichte Amp./ $cm^2 \cdot 10^{-5}$	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential	Stromdichte Amp./ $cm^2 \cdot 10^{-5}$	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
0	0·58	-0·57		19·6	0·437	-0·83	-0·59
0·7	0·65	-0·60		19·6	0·656	-0·95	-0·53
0·7	0·95	-0·95		33·4	0·840	-0·99	-0·51
0·7	1·15	-1·00		84·0	1·030	-1·00	-0·47
0·9	1·37	-1·23		137·4	1·240	-1·01	-0·32
2·4	1·60	-1·54		159·6	1·453	-1·03	-0·28
3·3	1·87	-1·76		152·0	1·704	-1·01	-0·11
8·5	2·05	-1·77		162·5	1·950	-1·03	+0·09
21·4	2·34	-1·84		283·0	2·20	-1·09	+0·14
27·0	2·45	-1·89					
39·4	2·70	-1·86					
44·0	1·81	-1·89					
47·6	2·90	-1·95					
57·5	3·12	-1·98					
88·3	3·81	-2·01					
178·0	6·15	-2·13					
203·0	6·85	-2·33					

Tabelle 18.
NaJ 0·1 norm. + 1·5% H₂O

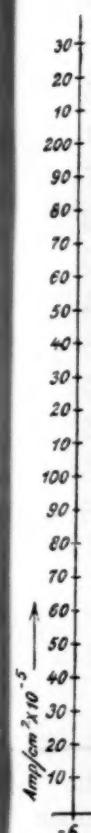


Tabelle 19.

NaSCN 0·1 normal.

Stromdichte Amp./ $cm^2 \cdot 10^{-5}$	Angelegte Spannung
0	0·844
6	1·090
6	1·210
8	2·015
14	2·194
33	3·240
25	2·265
44	2·391
50	2·580
72	3·62
83	4·83
100	5·43
125	6·36
140	6·96
150	7·56
197	10·56

Die Zersetzungsspannung der 0·1 normalen Lösung bei Verwendung einer Quecksilberkathode beträgt 1·95 Volt; aus dem kathodischen Zersetzungspunkt, der bei 1·77 Volt liegt, geht hervor, daß eine durch Quecksilber depolarisierte Natriumabscheidung stattfindet.

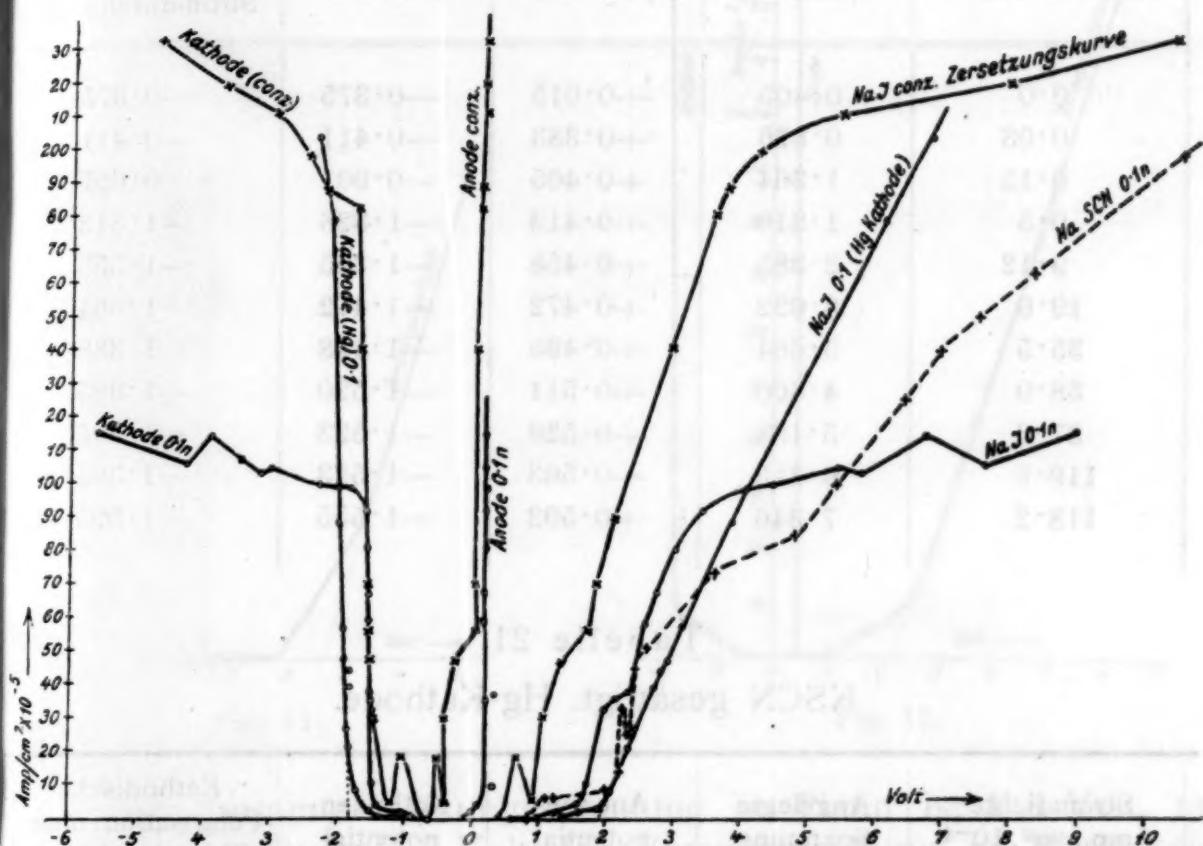


Fig. 10.

Auch der Einfluß von Wasser auf die Elektrolyse haben wir untersucht (Tabelle 18). Das Bild ist ein ganz anderes als in wasserfreien Lösungen.

4. Elektrolyse von Kaliumrhodanid.

(Nach Versuchen mit F. Hölzl.)

Wegen der Schwerlöslichkeit fast aller Kaliumsalze in Pyridin ist die Auswahl eines geeigneten Salzes schwierig.

Kaliumrhodanid löst sich noch am leichtesten (5·3 g in 100 g Pyridin), weshalb dieses Salz, und zwar die gesättigte Lösung, untersucht wurde. Da nach Emmert¹ Kalium mit Pyridin weit weniger lebhaft reagiert als Natrium, so wäre eine Abscheidung von metallischem Kalium wohl denkbar. Die in Tabelle 20 enthaltenen Versuchsergebnisse zeigen aber, daß auch die Kaliumabscheidung aus Pyridin bei den von uns verwendeten Stromdichten nicht möglich ist.

¹ L. c.

Tabelle 20.
KSCN gesättigt.

Stromdichte Amp./cm ² .10 ⁻³	Angelegte Spannung	Anoden- potential	Kathoden- potential	Kathodische Polarisation ohne Stromdurchgang
0·0	0·405	+0·015	-0·375	-0·375
0·03	0·826	+0·383	-0·411	-0·411
0·15	1·364	+0·405	-0·901	-0·667
0·5	1·816	+0·413	-1·328	-1·313
9·12	2·385	+0·458	-1·395	-1·350
19·6	3·022	+0·472	-1·412	-1·364
35·5	3·664	+0·495	-1·448	-1·388
58·9	4·400	+0·511	-1·520	-1·395
87·6	5·188	+0·526	-1·523	-1·395
119·9	6·215	+0·563	-1·523	-1·395
118·2	7·346	+0·592	-1·555	-1·395

Tabelle 21.
KSCN gesättigt. Hg-Kathode.

Stromdichte Amp./cm ² .10 ⁻⁴	Angelegte Spannung	Anoden- potential	Kathoden- potential	Kathodische Polarisation ohne Stromdurchgang
0·34	0·454	+0·075	-0·273	-
1·04	1·083	+0·414	-0·590	-0·273
4·5	1·682	+0·422	-1·082	-0·301
6·87	2·113	+0·422	-1·502	-0·330
18·23	2·837	+0·430	-1·786	-1·756
35·5	3·437	-	-1·800	-1·790
49·0	3·875	+0·430	-1·823	-1·810
78·8	4·880	+0·430	-1·840	-1·825
139·3	6·902	+0·436	-1·862	-1·840
181·8	8·150	+0·442	-1·895	-1·853

Auf einer Quecksilberkathode hingegen gelingt die Kaliumabscheidung leicht (Tabelle 21). Das durch Quecksilber depolarisierte Kaliumabscheidungspotential beträgt 1·77 Volt und liegt negativer als das kathodische Zersetzungspotential an Platin. Daraus und aus der Messung der Kette

$$K/KSCN/Ag-Pyr.-Elektrode = 2·58 \text{ Volt}$$

geht hervor, daß metallische Kaliumabscheidung an Platin nicht erfolgt (Fig. 11 und 12). -

Das anodische Abscheidungspotential (SCN-Ion) beträgt 0.42 Volt.

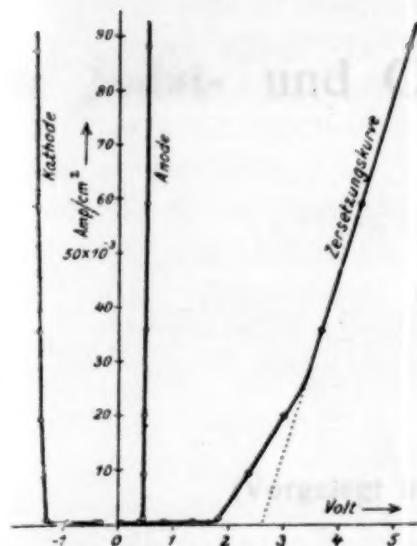


Fig. 11.

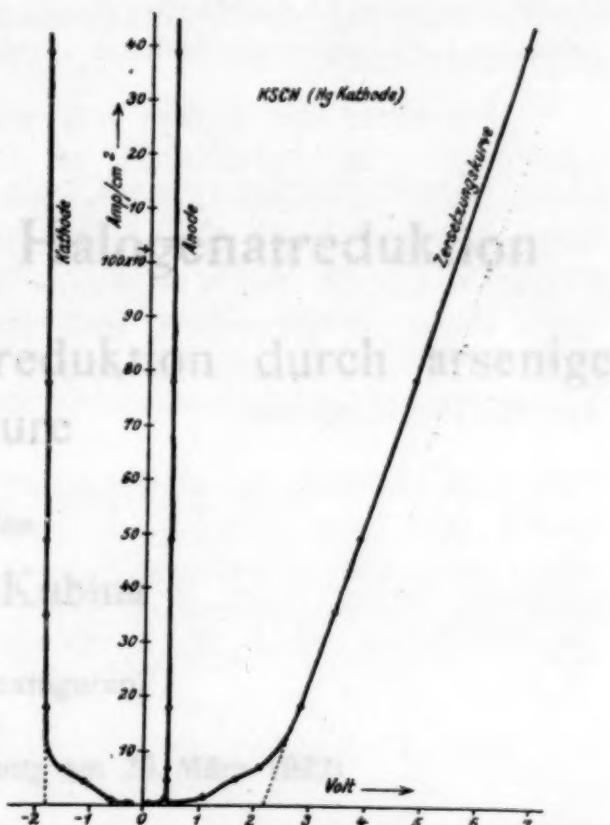


Fig. 12.

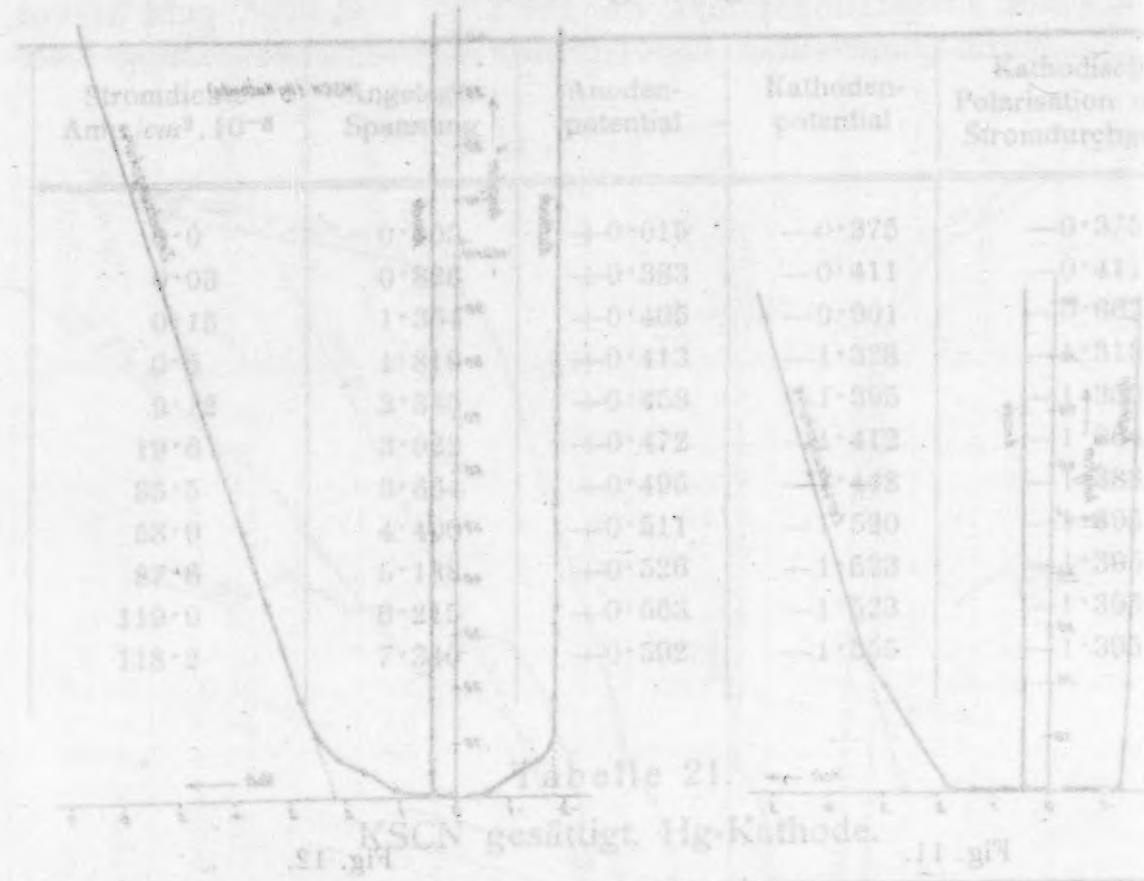
Die Gesamtzersetzungsspannung an Platin ist 1.8 Volt, mit Quecksilberkathode 2.2 Volt. Die Zersetzungskurve an Platin zeigt einen zweiten Knick, der auf einen Zersetzungspunkt von 2.6 Volt hinweist, doch ist auch dieser Wert für eine Kaliumabscheidung, für die man 3.0 Volt rechnen muß, zu niedrig.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch eine hochherzige Spende des Vorstandes des Van't Hofflaboratoriums Herrn Prof. Dr. Cohen, zur Anschaffung eines Binantenelektrometers, ermöglicht.

Wir erlauben uns, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Hans Benndorf für die liebenswürdige Unterstützung durch wertvolle Ratschläge auf physikalischem Gebiet sowie durch Überlassung von Apparaten unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Kinetische Messungen über die Reduktion Chlor-, Brom- und Jod- durch ein und dasselbe reduzierende Agens, sind eige-

Das anodische Vergrößerungspotential (SCN-*ion*) beträgt 401 Volt, KSCN gesättigt.



Kathodische Polarisation, Stromdurchgang

Die Kurve zeigt, daß die anodische Vergrößerungspotential (SCN⁻-ion) bei 0.375 Volt, mit der Kathodischen Polarisation (Kathodenpotential) bei 0.375 Volt, die Kationenabscheidung an Platin stattfindet. Auf der Kathode wird die Kationenabscheidung bei 0.375 Volt, mit der anodischen Vergrößerungspotential (SCN⁻-ion) bei 0.375 Volt, die Anionenabscheidung an Platin stattfindet.

Die Kurve zeigt, daß die anodische Vergrößerungspotential (SCN⁻-ion) bei 0.375 Volt, mit der Kathodischen Polarisation (Kathodenpotential) bei 0.375 Volt, die Kationenabscheidung an Platin stattfindet. Auf der Kathode wird die Kationenabscheidung bei 0.375 Volt, mit der anodischen Vergrößerungspotential (SCN⁻-ion) bei 0.375 Volt, die Anionenabscheidung an Platin stattfindet.

Die Kurve zeigt, daß die anodische Vergrößerungspotential (SCN⁻-ion) bei 0.375 Volt, mit der Kathodischen Polarisation (Kathodenpotential) bei 0.375 Volt, die Kationenabscheidung an Platin stattfindet. Auf der Kathode wird die Kationenabscheidung bei 0.375 Volt, mit der anodischen Vergrößerungspotential (SCN⁻-ion) bei 0.375 Volt, die Anionenabscheidung an Platin stattfindet.

K/KSCN/Ag-Typ. Elektrode ≈ 0.58 Volt

geht hervor, daß metallische Kaliumabscheidung an Platin erfolgt (Fig. 11 und 12).

Zur Kenntnis der Halogenat reduktion

Die Jodat- und Chlorat reduktion durch arsenige Säure

Von

Hans Kubina

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. März 1922)

Die Reduktion der Halogensauerstoffsäuren vom Typus HXO_3 war der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen; das Ziel, welches sich die betreffenden Forscher setzten, war verschieden. Ältere Autoren richteten ihr Augenmerk mehr auf die qualitative Seite der Reaktionsprodukte, wieder andere untersuchten den quantitativen Verlauf gegenüber verschiedenen Reduktionsmitteln und erst in späterer Zeit wurde der Frage nach der Art und Weise des Abbaues der Halogenate, dem möglichen Auftreten von Zwischenprodukten und Isolierung der letzteren eine größere Bedeutung zuerkannt. Speziell waren es kinetische Untersuchungen, welche über den Mechanismus dieser Oxydationreduktionsvorgänge Aufklärung brachten, indem von Autoren (Luther, Mc. Dougall, Bray u. a.) nachgewiesen werden konnte, daß bei der Halogenat reduktion Anzeichen eines stufenweisen Abbaues vorhanden seien.

Gewisse Anomalien im Reduktionsschema der Halogensauerstoffsäuren — einerseits direkte Oxydation des Reduktionspartners, anderseits wiederum das Auftreten von Koppelungen im Reaktionsverlauf — legten die Frage nach einem eventuell spezifischen Einfluß des Reduktionsmittels auf die Reihe der Halogenate nahe und ließen kinetische Untersuchungen aussichtsreich erscheinen.

I.

Kinetische Messungen über die Reduktion Chlor-, Brom- und Jodsäure durch ein und dasselbe reduzierende Agens, sind eigent-

lich verhältnismäßig wenig vorhanden; am nahestliegendsten war — weil analytisch verwertet — und daher auch zuerst durchgeführt, die Erforschung des Reduktionsschemas der genannten drei Säuren gegenüber Jodion.

Als einer der ersten hat sich O. Burchard¹ dieser Aufgabe unterzogen; er unternahm es aber nicht, etwaige Teiltvorgänge festzulegen, sondern er beschränkte sich im allgemeinen darauf, durch Variation der einzelnen Komponenten, deren Einfluß auf die Geschwindigkeit des Vorganges zu beobachten. In der Folge sind dann Forscher neuerlich und mit Erfolg an diese Arbeit herangetreten; die Reaktion zwischen Bromat- und Jodion, welche nach der Bruttogleichung:



verläuft, wurde von A. A. Noyes² kinetisch untersucht und für die Geschwindigkeit des Vorganges die Gleichung aufgestellt:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot (\text{BrO}_3') \cdot (\text{J}') \cdot (\text{H}^\bullet)^2$$

Für den Mechanismus dieser Reaktion gibt Noyes den langsam verlaufenden primären Vorgang an: $\text{BrO}_3' + \text{J}' \rightleftharpoons \text{BrO}_2' + \text{JO}'$; den gefundenen Daten entspricht die Zwischenreaktion: $\text{BrO}_3' + \text{J}' + 2\text{H}^\bullet \rightleftharpoons \text{HBrO}_2 + \text{HJO}$.

Nach Messungen von Bray³, betreffend die Chloratreduktion durch Jodion, ist die Geschwindigkeitsgleichung dieses Vorganges jener der Bromsäurereduktion vollständig analog; als primärer Vorgang ist anzunehmen: $\text{ClO}_3' + \text{J}' + 2\text{H}^\bullet \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{HJO}$.

Einen etwas abweichenden Verlauf zeigt die Jodsäurereduktion durch Jodion, für welche Dushmann⁴ die kinetische Gleichung aufstellt: $\frac{dx}{dt} = K \cdot (\text{JO}_3') \cdot (\text{J}')^2 \cdot (\text{H}^\bullet)^2$ und die Bildung der Hypojoditstufe annimmt.⁵

Für die ebenfalls kinetisch untersuchten Reaktionen: Chlorat = — Chorjon⁶ und Bromat = — Bromion⁷ bleibt die erwähnte Geschwindigkeitsgleichung in Geltung: $\frac{dx}{dt} = K \cdot (X\text{O}_3') \cdot (X') \cdot (\text{H}^\bullet)^2$.

¹ Zeitschr. phys. Chem., Bd. 2 (1888).

² Ebenda, Bd. 18 (1895), Bd. 19 (1896).

³ Journ. phys. Chem. 7 (1903).

⁴ Ebenda, 8 (1904).

⁵ Vgl. hiezu Skrabal, Monatsh., Bd. 32 (1911).

⁶ Bray, Zeitschr. anorg. Chem., Bd. 48 (1906).

⁷ Judson u. Walker, Journ. Chem. Soc (1898).

Hierzu ist zu bemerken, daß diese Differenzialgleichung für die Chloratgleichung durch Chlorjon nur im idealen Grenzfalle verdünnter Chlorjonlösung genau gilt; für konzentrierte Chloridlösungen fanden Luther und Dougall¹ einen Reaktionsverlauf 8. Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot (\text{ClO}_3^-)^2 \cdot (\text{Cl}^-)^4 \cdot (\text{H}^+)^1.$$

Da nach Skrabal² sowohl die Chloratreduktion durch Chlorid als auch die Jodatreduktion durch Jodid dem Reguliergesetz unterliegen, kann nach ihm auch die Ausnahme dieser zwei Reaktionen dahin aufgeklärt werden, daß es sehr wohl, wenn auch nicht immer, zugängliche Konzentrationen geben kann, bei welchen auch diese Vorgänge dem oben erwähnten allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz gehorchen.

Gegenüber anderen Reduktionsmitteln verhalten sich die Halogensauerstoffsäuren verschieden; in einer Anzahl von Fällen erfolgt, wie Messungen des zeitlichen Verlaufes ergeben, die Oxydation des Reduktionsmittels direkt durch den Sauerstoff des Halogenats, z. B. Chlorsäure — $\text{Fe}^{\text{II}3}$, Chlorsäure — Nitrit,⁴ Jodat — Nitrit,⁵ Jodat — SO_2 .⁶

Bei diesen angeführten Oxydationsreduktionsvorgängen ist durch die entsprechenden kinetischen Untersuchungen der Einfluß der Komponenten als proportional der ersten Potenz der Konzentrationen (bei Überschuß an Säure) auf die Geschwindigkeit des Verlaufes nachgewiesen worden.

Eigenartig ist dagegen das Verhalten der Bromsäure bei der Einwirkung auf Nitrit, welche Reaktion ebenfalls von A. Kurtenacker⁷ zeitlich verfolgt wurde; es zeigt sich nämlich, daß die Geschwindigkeit der gemessenen Reaktion vom Nitritgehalt vollständig unabhängig ist. Da diese Reaktion durch Bromion nicht beeinflußt wird, nahm Kurtenacker an und konnte es sehr wahrscheinlich machen, daß die Reduktion des Bromats durch ein Zersetzungsprodukt der salpetrigen Säure, nämlich durch das NO, erfolgt.

Während also Chlor- und Jodsäure sich gegenüber Nitrit ganz normal verhalten, fällt die Bromsäure glatt aus der Reihe.

Einen besonders charakteristischen Fall des Verlaufes einer Halogenatreduktion hat N. Schilow⁸ aufgedeckt. In seiner Arbeit

¹ Zeitschr. phys. Chem., Bd. 62.

² Monatshefte für Chemie, Bd. 36 (1915).

³ Noyes u. Watson, Zeitschr. phys. Chem., 22 (1897); siehe auch Ostwald, Allgem. Chem., Bray, Zeitschr. anorg. Chem., Bd. 48.

⁴ A. Kurtenacker, Monatshefte für Chemie, Bd. 35.

⁵ Kurtenacker, Monatsh., Bd. 41.

⁶ Landolt, Berl. Ber., 1886.

⁷ Monatshefte für Chemie, Bd. 35, 36.

⁸ Zeitschr. phys. Chem., Bd. 42 (1903).

»Studien über die Koppelung chemischer Vorgänge« hat der genannte Autor die Kinetik der Reaktion: Bromsäure — arsenige Säure untersucht und gefunden, daß das Arsenit sich nicht an der Reaktion beteiligt, daß hingegen die gesamte Reaktion durch Bromion beschleunigt wird, zum Unterschied von der Bromat — Nitritreaktion. Schilow nimmt an, daß die Arsenitoxydation eine Folge des primären Vorganges $\text{BrO}_3' + \text{Br}' + 2\text{H}^+ = \text{HBrO}_2 + \text{HBrO}$ darstellt und seine Konzentration keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Vorganges ausübt. Mit Rücksicht auf die durch Bromion hervorgerufene Anfangsgeschwindigkeit gibt Schilow für die Bromat reduktion durch arsenige Säure das Geschwindigkeitsgesetz an

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot X \cdot (A - X).$$

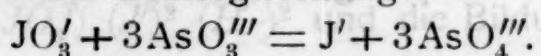
In dieser Gleichung bedeuten $(A - X)$ und X die zur entsprechenden Zeit vorhandene Menge Bromat-, beziehungsweise Bromion.

Indessen hat C. Bowmann¹ die Deutung verworfen und die Behauptung aufgestellt, daß die Annahme dieser Zwischenprodukte nicht notwendig sei, indem das Arsenit nicht durch bromige und unterbromige Säure, sondern direkt durch Brom oxydiert wird. Zweck der vorliegenden Arbeit war es nun festzustellen, ob die Reduktionsschemen der Halogenate gegenüber einem andern Reduktionsmittel untereinander Ausnahmen aufweisen, oder dieselben, wie bei der Reduktion durch Halogenide, dem gleichen Gesetz gehorchen. Anschließend an die eben erwähnte Bromat reduktion, soll nun die Jod- und Chlorsäurereduktion durch arsenige Säure genauer untersucht werden.

II.

Die Reaktion: Jodsäure — arsenige Säure.

Die Jodat reduktion bei Gegenwart von überschüssiger arseniger Säure verläuft nach der Bruttogleichung:



Versuchsanordnung.

Sämtliche Versuche wurden mit Lösungen von Kaliumjodat und Kaliumarsenit durchgeführt; zum Ansäuern wurde Essigsäure verwendet; die Reaktion selbst wurde durch Jodat eingeleitet. Die Konzentration der Säure wurde so groß gehalten, daß ihre Änderung während des Reaktionsverlaufes vernachlässigt werden konnte. Da eine direkte Messung der zu den entsprechenden Zeiten im Reaktionsgemisch vorhandenen Jodsäure nicht möglich war, wurde die jeweilige Menge an arseniger Säure durch Titration mit 60-norm. Jodlösung in überschüssigem Bikarbonat bestimmt und daraus der zugehörige Wert an HJO_3 , respektive KJO_3 berechnet.

¹ Journ. of Phys. Chem., Bd. 11, 1907; C. B., 1907.

Als Einheit wurde gesetzt: $1 \text{As}_2\text{O}_3 = \frac{2}{3} \text{KJO}_3 = \frac{2}{3} \text{KJ}$.

Was die Bezeichnungen in den einzelnen Tabellen anbelangt, so sind am Kopfe jeder derselben die Konzentrationen an Jodat, As_2O_3 und KJ in Grammäquivalenten pro Liter, die der Essigsäure in Grammolen pro Liter und die Zeit in Minuten angegeben.

Die Kontrolle des Reaktionsverlaufes geschah derart, daß eine bestimmte Menge des Reaktionsgemisches aus einer schnell auslaufenden Pipette in überschüssiges Bikarbonat fließen gelassen wurde, wodurch die Reaktion sofort zum Stillstand kam; hierauf erfolgte die Titration der noch vorhandenen arsenigen Säure. Das Reaktionsvolumen betrug immer 1000 cm^3 .

In Gemischen, die nur Jodat, Arsenit und Essigsäure enthielten, verlief die Reaktion nicht; wohl aber konnte sie durch Jodion in Gang gebracht werden.

Tabelle 1.

KJO_3	0·0012539
As_2O_3	0·0022818
CH_3COOH	0·20532

t	30-norm. Jod	X
0	15·20	—
5	15·20	—
25	15·20	—
40	15·20	—
60	15·20	—
80	15·20	—
150	15·20	—

Tabelle 2.

KJO_3	0·0010968
As_2O_3	0·0020412
KJ	0·0002184
CH_3COOH	0·20532

t	30-norm. Jod	X
0	26·79	—
10	26·30	0·49
20	25·40	1·39
25	24·80	1·99
30	24·10	2·69
35	23·—	3·79
40	21·5	5·29
45	19·4	6·39
50	16·70	10·09
55	14·30	12·49
60	13·—	13·79

Bei größerer Konzentration an Wasserstoffionen, z. B. in schwefelsaurer Lösung, ohne Zusatz von Jodion, beginnt nach einiger Zeit die Reaktion von selbst und einmal in Gang gebracht, verläuft sie dann rasch zu Ende, wobei sich die Erscheinung der Anfangsbeschleunigung zeigt.

Tabelle 3.

KJO_3	0·0026371
As_2O_3	0·0057720
H_2SO_4	0·02804

<i>t</i>	30-norm. Jod	<i>X</i>
0	37.90	—
4	37.90	—
10	37.85	0.05
20	37.75	0.15
30	37.70	0.25
60	20.60	17.30

Die Inkubationsperiode dauert verschieden lang und ist von der Konzentration der Lösung an Wasserstoffionen abhängig.

Tabelle 4.

KJO ₃	0.002508
As ₂ O ₃	0.0045636
H ₂ SO ₄	0.0343

Tabelle 5.

KJO ₃	0.002508
As ₂ O ₃	0.011409
H ₂ SO ₄	0.098

<i>t</i>	30-norm. Jod	<i>X</i>
0	30.87	—
2	30.62	0.25
5	30.30	0.57
10	13.93	16.94

<i>t</i>	30-norm. Jod	<i>X</i>
0	38.00	—
2	37.29	0.71
3	—	—
5	30.00	8.00
8	29.80	8.20

Daß der Oxydationsprozeß auch ohne anfänglichem Zusatz von Jodion nach einiger Zeit von selbst beginnt, kann wohl so erklärt werden, daß beim Zusammensetzen des Reaktionsgemisches reduzierende Partikelchen in dasselbe gelangten, die nun Jodation zu Jodion reduzieren und dadurch den Anstoß zum Eintritt der Reaktion geben. Versuche dieser Art ließen sich gar nicht oder nur sehr schwer reproduzieren, indem bei Parallelversuchen unter ganz genau den gleichen Bedingungen, die Zeiten des Einsetzens der Reaktion gänzlich verschieden waren.

Wie schon früher erwähnt, verläuft die Jodat reduktion durch arsenige Säure unter starker Anfangsbeschleunigung und die Geschwindigkeitskurve zeigt einen deutlichen Wendepunkt (Fig. 1); letzterer ist charakteristisch für eine durch ein Endprodukt katalysierten Reaktion. Da es nun unter den obwaltenden Versuchsbedingungen nicht zur Bildung von freiem Jod, noch untertrijodiger Säure kommt, kann die Ursache dieser Katalyse nur das als Reaktionsprodukt auftretende Jodion sein.

Zwecks Aufstellung der Geschwindigkeitsgleichung für den zu untersuchenden Oxydationsreduktionsvorgang wurde von folgender Überlegung ausgegangen; die Geschwindigkeitgleichung einer durch ein Endprodukt beschleunigten Reaktion ist gegeben durch:

$$\frac{dx}{dt} = [K_1 + K_2 \cdot f(x)] \cdot (A-x) \cdot (B-x) \dots^1$$

wobei K_1 und K_2 die Konstanten der unbeschleunigten, respektive beschleunigten Reaktion. $f(x)$ eine Funktion der Konzentration des katalysierenden Endproduktes und $(A-x)$, $(B-x) \dots$ die jeweils vorhandenen Mengen der reagierenden Komponenten darstellen.

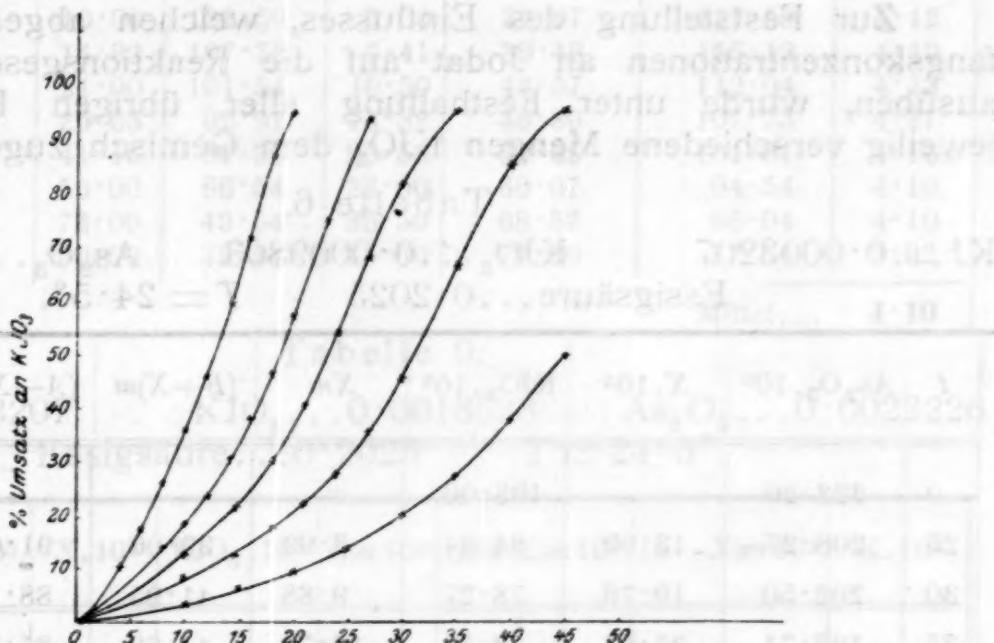


Fig. 1.

Im gegebenen Fall muß nun die Einschränkung gemacht werden, daß für $x = 0$ auch K_1 gleich Null wird und da ferner, wie schon hier vorweg genommen werden soll, das Arsenit sich an der gemessenen Reaktion nicht beteiligt, nimmt die obige Geschwindigkeitsgleichung die Form an:

$$\frac{dx}{dt} = K_2 \cdot f(x) \cdot (A-x).$$

Da die katalytische Funktion, wie festgestellt wurde, von zweiter Ordnung ist, so ergibt sich schließlich das zu prüfende Zeitgesetz:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot x^2 \cdot (A-x)$$

oder wenn gleich anfangs dem Reaktionsgemisch Jodion zugesetzt wird:

$$\frac{dx}{dt} = K(B+x)^2 \cdot (A-x)$$

In dieser Gleichung bedeuten $(A-x)$ die jeweils vorhandene Konzentration an Jodat, x die entstandene und B die anfänglich zugesetzte Menge Jodid. Um die langwierige Berechnung der

¹ Ostwald, Lehrb. allg. Chem., II/2 S. 269.

K-Werte nach der integrierten Form zu vermeiden, wurden in der obigen Gleichung an Stelle der unendlich kleinen Größen Differenzen und statt $(A-x)$, $(B+x)$ die entsprechenden Mittelwerte zwischen den Zeiten Null und t . Die Gleichung erhält dann folgende Fassung:

$$\frac{x}{t} = K(B+x)_m^2 \cdot (A-x)_m.$$

Einfluß der Jodatkonzentration.

Zur Feststellung des Einflusses, welchen abgeänderte Anfangskonzentrationen an Jodat auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben, wurde unter Festhaltung aller übrigen Bedingungen jeweils verschiedene Mengen KJO_3 dem Gemisch zugesetzt.

Tabelle 6.

$$KJ \dots 0.0003207 \quad KJO_3 \dots 0.0009803 \quad As_2O_3 \dots 0.0022226 \\ Essigs\ddot{a}ure \dots 0.2025 \quad T = 24.5^\circ.$$

<i>t</i>	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KJO}_3 \cdot 10^5$	Xm	$(B+X)m$	$(A-X)m$	$K \cdot 10^6$
0	222·26	—	198·00	—	—	—	—
25	208·27	13·99	84·04	6·99	39·06	91·03	4·01
30	202·50	19·76	78·27	9·88	41·95	88·15	4·25
35	196·74	25·52	72·51	12·76	44·83	85·27	4·25
45	181·93	40·33	57·70	20·16	52·23	77·87	4·22
50	173·26	49·00	48·03	24·50	56·57	72·53	4·22
55	163·06	59·20	38·81	29·60	61·67	68·41	4·14
60	152·26	70·00	28·01	35·00	67·07	63·01	4·12
65	143·26	79·00	19·01	39·50	71·57	58·51	4·01
70	136·26	86·00	12·01	43·00	75·07	55·01	3·96

Tabelle 7

$$KJ \dots 0 \cdot 0003207 \quad KJO_3 \dots 0 \cdot 0007276 \quad As_2O_3 \dots 0 \cdot 0022226 \\ Essigsäure \dots 0 \cdot 2025 \quad T = 24 \cdot 5^\circ.$$

Tabelle 8.

KJ...0·0003207 KJO₃...0·0012254 As₂O₃...0·0022226
 Essigsäure...0·2025 T = 24·5°.

t	As ₂ O ₃ . 10 ⁵	X. 10 ⁵	KJO ₃ . 10 ⁵	Xm 10 ⁵	(B+X)m 10 ⁵	(A-X)m 10 ⁵	K. 10 ⁶
0	222·26	—	122·54	—	—	—	—
15	212·26	10·00	122·59	5·00	37·07	117·59	4·12
20	207·44	14·82	107·72	7·41	39·48	115·13	4·13
25	201·26	21·00	101·54	10·50	42·57	112·04	4·13
30	192·63	29·63	92·91	14·82	46·89	107·73	4·17
35	181·10	41·16	81·38	20·58	52·65	101·91	4·16
40	166·26	56·00	66·54	28·00	60·07	94·54	4·10
45	149·26	73·00	49·54	36·50	68·57	86·04	4·10
50	132·00	90·00	32·54	45·00	77·00	77·54	3·92
Mittel... 4·10							

Tabelle 9.

KJ...0·0003207 KJO₃...0·0018638 As₂O₃...0·0022226
 Essigsäure...0·2025 T = 24·5°.

t	As ₂ O ₃ . 10 ⁵	X. 10 ⁵	KJO ₃ . 10 ⁵	Xm 10 ⁵	(B+X)m 10 ⁵	(A-X)m 10 ⁵	K. 10 ⁶
0	222·26	—	186·38	—	—	—	—
5	217·76	4·50	181·88	2·25	34·32	184·13	4·15
10	211·56	10·70	175·68	5·35	37·42	181·03	4·22
15	202·76	19·50	164·88	9·75	41·82	174·63	4·20
20	188·51	33·75	152·63	16·67	48·94	169·50	4·15
23	172·26	50·00	136·38	25·00	57·07	161·38	4·14
26	150·26	72·00	114·38	36·00	68·07	150·38	3·97
29	126·26	96·00	90·38	48·00	80·07	158·38	4·16
Mittel... 4·14							

Die K-Werte stimmen nicht nur in den einzelnen Versuchsreihen, sondern auch untereinander gut überein; wie aus den eben angeführten Versuchen ersichtlich, ist die gemessene Reaktion in bezug auf Jodat von erster Ordnung. Diese experimentell gefundene Ordnungszahl lässt sich auch rechnerisch überprüfen nach einer Methode, die von Van't Hoff entwickelt wurde und die auf der Tatsache beruht, daß die Geschwindigkeit einer Reaktion *n*ter Ordnung der *n*ten Potenz der Konzentration proportional ist. Stellt man also zwei Versuchsreihen so an, daß unter Gleichhaltung aller übrigen Bedingungen nur die Anfangskonzentration der einen Komponente, im gegebenen Fall die des Jodats, geändert wird und bezeichnet man diese Anfangskonzentrationen mit *c*₁ und *c*₂, so besteht die Beziehung:

$$n = \frac{\log \frac{dc_1}{dt_1} - \log \frac{dc_2}{dt_2}}{\log c_1 - \log c_2}$$

K-Werte nach der Ordnung bezüglich Jodat:

$$c_1 \equiv 0.0009803 \quad c_2 \equiv 0.0007276$$

$$t_1 = 25^\circ \quad t_2 = 25^\circ$$

$$c_t \equiv 0.0008104 \quad c_t \equiv 0.0006326$$

$$n = 1:3.$$

$$c_1 = 0.0018638 \quad c_2 = 0.0012254$$

$$t_1 = 10^\circ \quad t_2 = 20^\circ$$

$$c_t = 0.0017568 \quad c_t = 0.0010772$$

$$n = 0.8.$$

— 1 —

Mittel: $n = 1.05$.

Jodionenkatalyse.

Tabelle 10.

KJ...0·0002184

KJO₃...0·0010968

As₂O₃...0.0020412

Essigsäure...0·2052

$$\gamma = 24.5^\circ.$$

<i>t</i>	As ₂ O ₃ . 10 ⁵	X. 10 ⁵	KJO ₃ . 10 ⁵	Xm	(B+X)m	(A-X)m	K. 10 ⁶
0	204.12	—	109.68	—	—	—	—
5	202.20	1.92	107.76	0.96	22.80	108.72	6.79
10	199.92	4.20	105.48	2.10	23.94	107.58	6.81
15	197.12	7.00	102.68	3.50	25.34	106.18	6.84
20	193.62	10.50	99.18	5.25	27.09	104.43	6.85
25	188.94	15.18	94.50	7.59	29.43	102.09	6.86
30	182.37	21.75	87.92	10.88	32.72	98.80	6.85
35	174.12	30.00	79.68	15.00	36.84	94.68	6.67
40	154.12	50.00	59.68	25.00	46.84	84.68	6.72
						Mittel...	6.80

Tabelle 11.

KJ...0.0002912

KJO₂ . . . 0.0010965

As₂O₃...0.0020412

Essigsäure . . . 0·2052

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KJO}_3 \cdot 10^5$	Xm	$(B+X)m$	$(A-X)m$	$K \cdot 10^6$
0	204·12	—	109·68	—	—	—	—
10	196·33	7·59	101·89	3·79	32·91	105·78	6·79
15	190·96	13·16	96·52	6·58	35·70	103·10	6·67
18	185·55	18·57	91·11	9·28	38·40	100·39	6·97
21	180·22	23·90	85·78	11·95	41·07	97·73	6·90
24	174·04	30·08	79·60	15·04	44·16	94·64	6·79
27	164·88	39·24	70·44	18·62	47·74	90·06	7·08
30	154·15	49·97	59·71	24·98	54·10	84·69	6·72
35	131·14	73·98	36·70	36·49	65·61	73·19	6·61
40	110·43	93·69	15·99	46·85	75·97	62·83	(6·45)
						Mittel...	6·82

Tabelle 12.

KJ...0·0004368 KJO₃...0·0010968 As₂O₃...0·0020412
 Essigsäure...0·2052 $T = 24\cdot5^\circ$.

t	As ₂ O ₃ .10 ⁵	X.10 ⁵	KJO ₃ .10 ⁵	X _m	(B+X) _m	(A-X) _m	K.10 ⁶
0	204·12	—	109·68	—	—	—	—
5	196·32	7·80	101·88	3·90	47·78	105·78	6·46
8	189·12	15·00	94·68	7·50	51·18	102·18	7·01
10	184·05	20·07	89·61	10·03	53·71	99·64	6·98
12	177·92	26·20	83·48	13·10	56·78	96·58	7·01
14	176·25	33·87	75·81	16·94	60·62	92·75	7·09
16	162·72	41·50	68·18	20·75	64·43	88·93	7·02
18	152·92	51·20	58·48	25·60	69·28	84·08	7·04
20	139·12	65·00	45·13	32·05	76·18	77·18	7·09
23	121·92	82·20	27·78	41·10	84·78	68·58	7·25
Mittel... 6·99							

Die Tatsache, daß das sich bildende Jodion der die Reaktion katalysierende Körper ist, konnte folgendermaßen durch eine Reihe von Versuchen festgelegt werden. Es wurden dem Reaktionsgemisch immer steigende Mengen von Jodid zugesetzt; aus der graphischen Darstellung sieht man sofort, daß die Geschwindigkeit stark zunimmt, die Anfangsbeschleunigung immer undeutlicher wird und von einer gewissen Konzentration an, der Wendepunkt vollständig verschwindet; die Geschwindigkeitskurve verläuft dann wie eine solche erster Ordnung. Die Erklärung für dieses Verhalten ist darin zu suchen, daß der Wendepunkt jener Punkt der Jodat-reduktion ist, wo die Reaktionsgeschwindigkeit ihren größten Wert erreicht; ist nur sehr wenig vom Katalysator Jodion vorhanden, so ist das Geschwindigkeitsmaximum am ausgeprägtesten. Mit dem Ansteigen der Jodidkonzentration wird die Anfangsbeschleunigung immer undeutlicher, da die Konzentrationszunahme des Katalysators während des Reaktionsverlaufes relativ geringer wird. Daß schließlich von einem bestimmten Konzentrationswert angefangen überhaupt kein Wendepunkt mehr auftritt (Fig. 2, siehe umstehend), ist dadurch begründet, daß das Geschwindigkeitsmaximum mit dem Reaktionsbeginn zusammenfällt. In diesem Falle ist dann die Menge des zugesetzten Jodions bereits so groß, daß die beschleunigende Wirkung des noch entstehenden Jodions durch die Verlangsamung der Geschwindigkeit infolge Abnahme der Jodatkonzentration überholt wird.

Die Übereinstimmung der Konstanten bei der Jodidvariation ist sehr gut, sowohl in jeder Reihe als auch untereinander. Aus der Form der Geschwindigkeitsgleichung: $\frac{dx}{dt} = K \cdot (B+x)^2 \cdot (A-x)$ folgt, daß wenn B sehr groß gegenüber x wird, der Ausdruck $(B+x)$ angenähert konstant bleibt, daß heißt, berechnet man für große

Überschüsse an Jodion die Konstante erster Ordnung der Jodat-
abnahme, so muß die Beziehung bestehen:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \cdot B^2 \cdot (A - x);$$

es müssen also die K_1 -Werte in diesem Falle dann proportional
der zweiten Potenz der Jodionen wachsen.

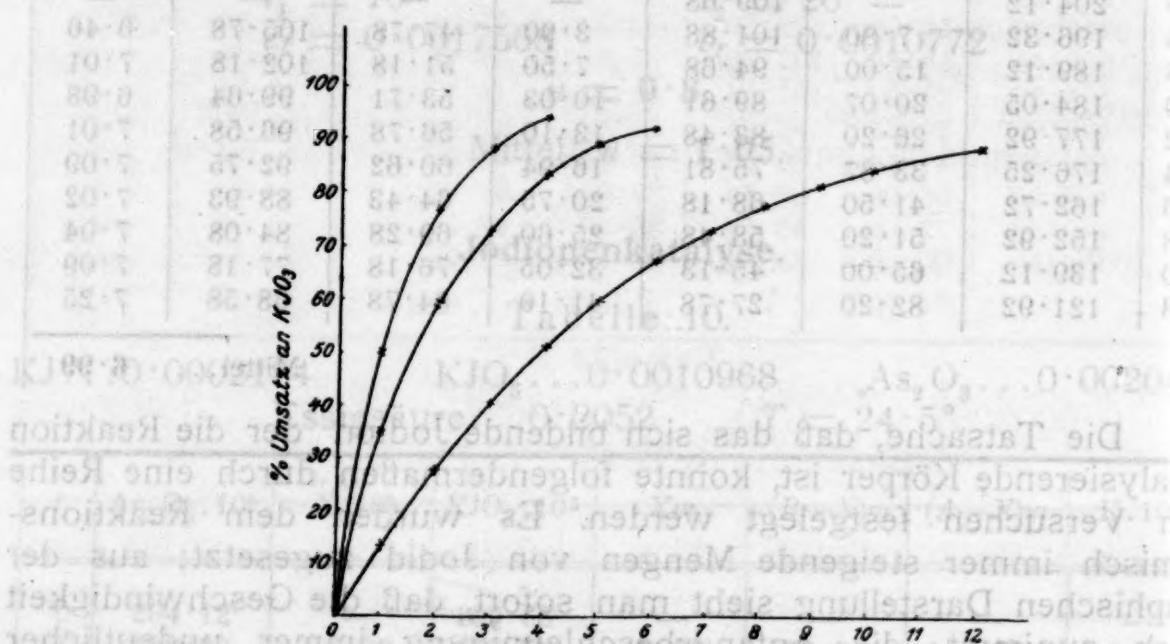


Fig. 2.

Tabelle 13.

$KJ_3 \dots 0 \cdot 00026382$ $As_2O_3 \dots 0 \cdot 00097240$ $KJ \dots 0 \cdot 002645$
 $CH_3COOH \dots 0 \cdot 03727$ $T = 24 \cdot 5^\circ$

t	$As_2O_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$X \cdot 10^6$	$KJ_3 \cdot 10^6$	$K \cdot 10^3$
0	97.24	—	—	263.82	—
3	86.44	10.80	108.0	155.82	76.20
4	83.60	13.64	136.4	127.42	79.02
5	81.47	15.77	157.7	106.12	79.18
6	79.73	17.51	175.1	88.72	78.88
7	78.24	19.00	190.0	73.82	79.04
8	76.75	20.49	204.9	58.92	81.38
9	76.00	21.24	212.4	51.42	78.90
10	74.86	22.35	223.5	40.32	81.57
12	73.77	23.47	234.7	29.12	79.76
Mittel: 79.8					

Tabelle 14.

$KJ_3 \dots 0 \cdot 00026382$ $As_2O_3 \dots 0 \cdot 0009724$ $KJ \dots 0 \cdot 003727$
 $CH_3COOH \dots 0 \cdot 03727$ $T = 24 \cdot 5^\circ$.

t	$As_2O_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$X \cdot 10^6$	$KJ_3 \cdot 10^6$	$K \cdot 10^3$
0	97.14	—	—	263.82	—
1	87.96	9.28	92.8	171.02	188.2
2	81.44	15.80	158.0	105.82	198.3
3	78.00	19.24	192.4	71.42	189.2
4	75.19	22.05	220.5	43.32	196.1
5	73.54	23.70	237.0	26.82	198.6
6	72.91	24.33	243.3	20.52	(184.9)
Mittel...					194.1

Tabelle 15.

$KJ_3 \dots 0 \cdot 00026382$ $As_2O_3 \dots 0 \cdot 0009724$ $KJ \dots 0 \cdot 005290$
 $CH_3COOH \dots 0 \cdot 03727$ $T = 24 \cdot 5^\circ$.

t	$As_2O_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$X \cdot 10^6$	$KJ_3 \cdot 10^6$	$K \cdot 10^3$
1	97.24	—	—	263.82	—
2	84.04	13.20	132.0	131.82	301.3
3	76.95	20.29	202.9	60.92	318.2
4	73.99	23.25	232.5	31.32	308.5
5	72.44	24.80	248.0	15.82	305.5
Mittel...					308.4

Wie aus dieser tabellarischen Zusammenstellung zu entnehmen ist, trifft dies auch wirklich zu, indem bei einer Vergrößerung der Jodidkonzentration im Verhältnis 1:1.6:2 die K_1 -Werte im Verhältnis $1:(1.57)^2:(1.97)^2$, also quadratisch ansteigen.

Diese letzten drei Versuchsreihen mußten bei weit geringerer Jodat- und Wasserstoffionenkonzentration durchgeführt werden, da sonst die Reaktionsgeschwindigkeit derart zunimmt, daß kinetische Messungen nicht mehr möglich sind. Dadurch, daß die katalytische Funktion von zweiter Potenz ist, erklärt sich auch die Tatsache, daß der Wendepunkt erst mit verhältnismäßig hoher Jodidkonzentration verschwindet.

Einfluß der Arsenitkonzentration.

Es wurde wiederum nur die Anfangskonzentration der arsenigen Säure geändert, während die übrigen Komponenten immer auf dem gleichen Betrag gehalten wurden. Bemerkt sei, daß die Lösung des Alkaliarsenits vor Gebrauch erst nach Möglichkeit genau mit verdünnter Schwefelsäure und Methylorange neutralisiert wurde.

Tabelle 16. erster Ordnung der Jod-
abnahme, so mit die Jodionen in
KJ...0·0003641 KJO_3 ...0·0011461 As_2O_3 ...0·0012043
Essigsäure...0·2052 $T = 24\cdot5^\circ$.

Tabelle 17.

KJ...0·0003641 KJO_3 ...0·0011461 As_2O_3 ...0·0020071
 Essigsäure...0·2052 $T = 24\cdot 5^\circ$.

Tabelle 18.

$$\text{KJ...0.0003641} \quad \text{KJO}_3\ldots0.0011461 \quad \text{As}_2\text{O}_3\ldots0.0028099 \\ \text{Essigsäure...0.2052} \quad T = 0.2052.$$

Aus den durchgeföhrten Versuchen (Tabelle 16, 17, 18) ist augenscheinlich, daß das Arsenit keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Vorganges ausübt. Die Übereinstimmung der K-Werte in den einzelnen Reihen ist befriedigend; dagegen weisen die Mittelwerte der Konstanten untereinander deutlich abfallende Tendenz auf. Diese scheinbare Verzögerung durch Vermehrung der Akzeptorkonzentration läßt sich zwanglos wie folgt erklären: Schon die Neutralisierung der durch Hydrolyse des Alkaliarsenits entstehenden OH'-Ionen mit verdünnter Schwefelsäure und Methylorange ergibt eine mögliche Fehlerquelle, da der Farbenumschlag des Indikators nicht mehr scharf genug erfolgt; da wiederum anderseits auf das peinlichste vermieden werden mußte, daß die Lösung etwas freie Mineralsäure enthalte, lag immerhin die Möglichkeit vor, daß in der Lösung Spuren von Hydroxylionen vorhanden waren. Als weiterer, nicht zu vermeidender Umstand, kommt die Hydrolyse der zugesetzten Arsenitmenge beim Verdünnen des Reaktionsgemisches auf 1 l und schließlich die manigfaltigen Dissoziationsverhältnisse hinzu.

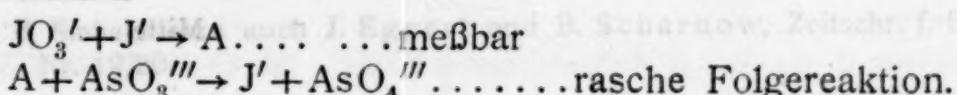
Da nun in nicht sehr stark essigsaurer Lösung gearbeitet wurde, gelangen beim Zufließenlassen der arsenigen Säure und nachträglichem Verdünnen auf das Reaktionsvolumen OH'-Ionen in das Gemisch und vermindern somit die H'-Ionenkonzentration der Lösung; da mit steigendem Gehalt an arseniger Säure sich alle diese Fehlerquellen vergrößern und da ferner die Reaktion Jodat—Jodid eine strenge Funktion der H'-Ionenkonzentration ist, antwortet das System mit Herabsetzung der Geschwindigkeit.

Daß die Ordnung, mit welcher As_2O_3 sich an der Reaktion beteiligt, gleich Null ist, wird durch Berechnung der Reaktionsordnung nach Van't Hoff bestätigt:

$$\begin{array}{ll} c_1 = 0.0046737 & c_2 = 0.003939 \\ t_1 = 6^\circ & t_2 = 10^\circ \\ c_t = 0.0045205 & c_t = 0.003686 \end{array}$$

$$n = 0.04.$$

Diese Erscheinung, die scheinbar dem Massenwirkungsgesetz widerspricht, findet ihre Erklärung dadurch, daß die arsenige Säure sich nicht an der gemessenen Reaktion beteiligt, sondern in einer raschen Folgereaktion durch intermediär entstehende Abbauprodukte des Jodats oxydiert wird. Im Einklang damit steht die schon früher erwähnte Tatsache, daß die Reaktion in essigsaurer Lösung durch Jodion induziert wird. Es findet also als primärer Vorgang die Jodat reduktion durch Jodid statt, an welche sich in einer sekundären rasche Folgereaktion die Oxydation von dreiwertigem zu fünfwertigem Arsen durch eine labile Zwischenstufe (A) schließt etwa nach dem Schema:



Einfluß der Azidität.

Zur Ermittlung des Gesetzes der Säurewirkung wurde unter Festhaltung aller anderen Faktoren nur die Essigsäurekonzentration geändert; nachstehende Tabellen geben ein Bild der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration.

Tabelle 19.

KJ...0·0003138 KJO₃...0·0010884 As₂O₃...0·0020266
Essigsäure...0·10260 $T = 24\cdot 5^\circ$.

t	As ₂ O ₃ .10 ⁵	X.10 ⁵	KJO ₃ .10 ⁵	Xm	(B+X)m	(A-X)m	K.10 ⁶
0	202·66	—	108·84	—	—	—	—
10	197·48	5·18	103·66	2·59	33·97	106·15	4·22
15	193·71	8·95	99·89	4·47	35·85	104·36	4·44
20	189·94	12·72	96·12	6·36	37·74	102·48	4·35
30	179·39	23·27	85·57	11·64	43·02	97·21	4·31
35	171·85	30·81	78·03	15·41	46·79	93·43	4·30
40	161·30	41·36	67·48	20·68	52·06	88·16	4·32
45	149·24	53·42	55·42	26·71	58·09	82·13	4·28
50	134·54	68·12	40·72	34·06	65·44	74·78	4·25
55	118·34	84·32	24·52	42·16	73·54	66·68	4·26
Mittel... 4·30							

Tabelle 20.

KJ...0·0003138 KJO₃...0·0010884 As₂O₃...0·0020266
Essigsäure...0·20520 $T = 24\cdot 5^\circ$.

t	As ₂ O ₃ .10 ⁵	X.10 ⁵	KJO ₃ .10 ⁵	Xm	(B+X)m	(A-X)m	K.10 ⁶
0	202·66	—	108·84	—	—	—	—
5	197·52	5·14	103·70	2·57	33·99	106·27	8·37
10	190·24	12·42	96·42	6·21	37·59	102·63	8·56
15	180·15	22·51	86·34	11·25	42·63	97·59	8·46
18	171·10	31·56	77·28	15·78	47·16	93·06	8·47
21	159·44	43·22	64·59	21·61	52·99	87·20	8·41
24	142·66	60·00	48·84	30·00	61·38	78·84	8·41
27	121·68	80·98	27·86	40·49	71·87	68·35	8·49
30	116·83	85·83	23·02	42·91	74·29	65·93	(7·86)
Mittel... 8·45							

suche
meng
Azidit
stante
zahl

daß
Lösung
auf d

Tabelle 21.

KJ...0·0003138 KJO₃...0·0010884 As₂O₃...0·0020266
 Essigsäure...0·30780 T = 24·5°.

<i>t</i>	As ₂ O ₃ .10 ⁵	X.10 ⁵	KJO ₃ .10 ⁵	X _m	(B+X) _m	(A-X) _m	K.10 ⁶
0	202·66	—	108·84	—	—	—	—
5	193·97	8·69	100·14	4·35	35·73	104·49	13·02
8	186·20	16·46	92·38	8·23	39·61	100·61	13·03
10	179·39	23·27	85·57	11·63	43·01	97·21	12·94
12	169·56	33·10	75·74	16·55	47·93	92·29	13·01
14	157·66	45·00	63·84	22·50	53·88	86·34	12·83
16	140·78	61·88	46·96	30·94	62·32	77·90	12·79
18	124·82	77·84	31·00	38·92	70·30	69·92	(12·54)
Mittel... 12·93							

Tabelle 22.

KJ...0·0003138 KJO₃...0·0010884 As₂O₃...0·0020266
 CH₃COOH...0·4104 T = 24·5°.

<i>t</i>	As ₂ O ₃ .10 ⁵	X.10 ⁵	KJO ₃ .10 ⁵	X _m	(B+X) _m	(A-X) _m	K.10 ⁶
0	202·66	—	108·84	—	—	—	—
4	193·34	9·32	99·52	4·66	36·04	104·18	17·22
6	186·56	16·10	92·74	8·05	39·43	100·79	17·13
8	176·38	26·28	82·56	13·14	44·52	95·70	17·32
10	160·80	41·86	66·98	20·93	52·31	87·91	17·38
12	142·68	59·98	48·86	29·99	61·37	78·85	16·83
Mittel... 17·18							

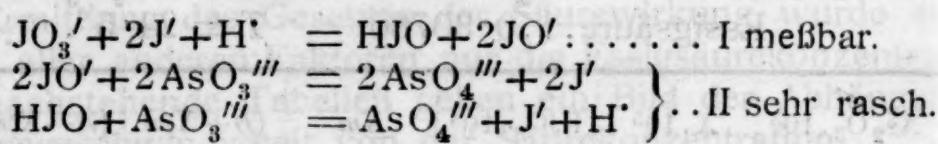
Aus den Mittelwerten der Koeffizienten der einzelnen Versuche ergibt sich eine sehr gute Proportionalität zwischen Säuremenge und Reaktionsgeschwindigkeit; denn eine Änderung der Azidität im Verhältnis 1:2:3:4 bedingt ein Anwachsen der Konstanten ebenfalls im Verhältnis 1:1·97:3,1:3·99; die Ordnungszahl für das H⁺Ion ist also = 1.

Reaktionsmechanismus.

Durch die bis nun angeführten Ergebnisse wurde gezeigt, daß die Jodatreduktion durch dreiwertiges Arsen in essigsaurer Lösung einen gekoppelten Reaktionsverlauf darstellt;¹ mit Rücksicht auf die ermittelte Ordnung in bezug auf Jodat-Jodid und H⁺Ion,

¹ Siehe hierzu auch J. Eggert und B. Scharnow, Zeitschr. f. Elektrochem., Bd. 27, Nr. 19/20.

kann für den Mechanismus folgendes Schema als sehr wahrscheinlich angenommen werden:



Die Reaktion I wurde kinetisch gemessen und bis auf die Ordnung des H^+ -Ions mit der von Dushmann untersuchten Jodat-Jodidreaktion identisch gefunden. Der Unterschied im Potenzexponenten des H^+ -Ions erklärt sich zwangslässig so, daß bei dem genannten Autor die Reaktion zur Bildung von Trijodion führte, während dieses in der vorliegenden Untersuchung nicht der Fall war.

Die Geschwindigkeitskurve zeigt das typische Bild einer durch ein Endprodukt beschleunigten Reaktion, als welches Jodion erkannt wurde. Der Verlauf der Jodatreduktion durch Arsenit gehorcht gut der Geschwindigkeitsgleichung:

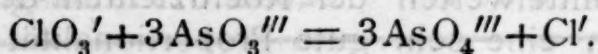
$$\frac{dx}{dt} = K \cdot (B + X)^2 \cdot (A - X).$$

Mit Rücksicht auf die gefundene Tatsache, daß eine Erhöhung der Arsenitkonzentration keine Steigerung der Geschwindigkeit zur Folge hat, kann die arsenige Säure nur durch eine Zwischenstufe, als welche nach den kinetischen Ergebnissen HJO , respektive JO' angenommen wurde, in einer raschen Folgereaktion oxydiert werden.

III.

Die Reaktion Chlorsäure—arsenige Säure.

Bezüglich des Verlaufes dieser Reaktion sind Vermutungen ausgesprochen worden;¹ ihr Verlauf lautet in Ionenform:



Aus Analogiegründen war zu schließen, daß auch hier sich die arsenige Säure an der gemessenen Reaktion nicht beteiligen wird, sondern daß als primär meßbarer Vorgang die Chlorat-Chloridreaktion vor sich geht, an welche sich rasch die Arsenit-oxydation anschließt.

Versuchsanordnung.

Sämtliche Versuche wurden mit Lösungen von Kaliumchlorat und Kaliumarsenit durchgeführt; zum Ansäuern wurde Schwefelsäure verwendet. Auch hier wurde die Konzentration der Säure so hoch gehalten, daß ihre Änderung während des Reaktionsverlaufes

¹ Schilow (l. c.); Bray, Zeitschr. anorg. Chem., Bd. 48.

vernachlässigt werden konnte. Das sonstige Verfahren war analog dem bei der Jodat-Arsenitreaktion durchgeföhrten; das Reaktionsvolumen betrug ebenfalls 1000 cm^3 .

Einfluß der Chloratkonzentration.

Zur Ermittlung des Einflusses, den eine Änderung der Chloratkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, wurde eine Anzahl von Versuchen so angestellt, daß unter Gleichhaltung aller übrigen Bedingungen, nur die Anfangskonzentration an KClO_3 geändert wurde. Wie Tabelle 23 zeigt, verläuft die Reduktion der HClO_3 in schwefelsaurer Lösung gar nicht; eine bestätigende Angabe diesbezüglich findet sich auch in der Literatur.¹⁾ Nun wurde

Tabelle 23.

KClO_3	0·025464
As_2O_3	0·003370
H_2SO_4	1·3407

 $T = 25^\circ$.

Tabelle 24.

KClO_3	0·025464
As_2O_3	0·003377
HCl	2·083

 $T = 25^\circ$.

t	60-norm. Jod
0	30·40
30	30·40
60	30·40
120	30·40
165	30·45
420	30·40

t	60-norm. Jod	X
0	30·40	—
28	28·38	2·02
40	27·10	3·30
55	25·80	4·60
82	23·80	6·60
110	21·80	8·60
130	20·35	10·05

Tabelle 25.

KClO_3	0·025082	As_2O_3	0·00227
KCl	0·20287	H_2SO_4	2·6814

 $T = 24·8^\circ$.

t	60-norm. Jod	X
0	27·54	—
30	24·70	2·84
60	21·20	6·34
90	17·90	9·64
120	14·30	13·24
150	10·90	16·64
180	7·60	19·94
210	4·40	23·14

¹⁾ Siehe Beckurts, Maßanalyse, 1910, p. 283.

in salzsaurer Lösung gearbeitet, in welcher, wie aus Tabelle 25 zu entnehmen ist, die Reaktion glatt vorstatten geht. Diese Erscheinung ist offenbar auf die Mitwirkung von Cl^- zurückzuführen; es mußte dann auch in schwefelsaurer Lösung bei Anwesenheit von Chlorion der Reduktionsprozeß einsetzen, welche Annahme auch Tabelle 25 bestätigt. Was die Konstante K in den nun folgenden Tabellen anbelangt, so wurde sie nun aus der

schwindigkeitsgleichung: $\frac{dx}{dt} = K \cdot (A - X)$ berechnet, wobei A die ursprüngliche und $A - X$ die jeweils noch vorhandene Menge Chlorat bedeuten; da die Säurekomponente in starkem Überschuß zugegeben war und die arsenige Säure, wie noch später gezeigt wird, sich an der gemessenen Reaktion nicht beteiligt, ist die Anwendung dieser Gleichung gestattet.

Wie aus den Versuchen 26 und 27 ersichtlich, ist die Reaktion in bezug auf Chlorat von erster Ordnung; die Konstanten stimmen nicht nur in jeder Versuchsreihe, sondern auch untereinander sehr gut überein. Im Versuch 28, welcher bei erhöhter Säurekonzentration durchgeführt wurde, sind auch die Konstanten zweiter Ordnung berechnet, wenn Arsenit sich an der Reaktion beteiligen würde; wie ersichtlich, steigen die K_1 -Werte sehr stark an.

Die experimentell gefundene Chloratordnungszahl wurde auch noch rechnerisch nach der schon erwähnten Methode von Van Hoff überprüft.

Tabelle 26.

$\text{KClO}_3 \dots 0 \cdot 0070526$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0 \cdot 003368$ $\text{HCl} \dots 2 \cdot 08$
 $T = 24 \cdot 8^\circ \text{ C.}$

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	336.8	—	705.20	—
30	330.3	6.5	698.7	13.4
60	323.2	13.6	691.6	14.1
120	310.2	26.6	678.6	13.9
150	302.4	34.4	670.8	14.5
180	296.8	40.0	665.2	14.1
210	289.0	47.8	657.4	14.5
270	277.0	59.8	645.4	14.3
300	270.3	66.5	638.7	14.3
330	263.7	73.1	632.1	14.4
360	258.4	78.4	626.8	(13.8)

Mittel... 14.1

Tabelle 27.

$\text{ClO}_3 \dots 0 \cdot 017629$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0 \cdot 003368$ $\text{HCl} \dots 2 \cdot 083$
 $T = 24 \cdot 8^\circ$.

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	336·8	—	1762·9	—
30	321·0	15·8	1747·1	13·9
60	302·7	34·1	1728·8	14·1
90	286·3	50·5	1712·4	14·0
120	266·3	70·5	1692·4	14·8
150	254·4	82·4	1680·5	13·8
180	237·0	99·8	1663·1	14·1
210	219·9	116·9	1646·0	14·2
270	190·4	146·4	1616·5	14·1
300	174·5	162·3	1600·6	13·9
330	159·8	177·0	1585·9	14·0
Mittel... 14·0				

Tabelle 28.

$\text{KClO}_3 \dots 0 \cdot 025464$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0 \cdot 03358$ $\text{HCl} \dots 2 \cdot 3722$
 $T = 24 \cdot 8^\circ$.

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$	$K_1 \cdot 10^5$ ¹
0	335·8	—	2546·4	—	—
45	274·4	61·4	2485·0	23·5	77·5
60	251·7	84·1	2462·3	24·3	83·4
75	233·1	102·7	2443·7	23·8	84·8
90	213·1	122·7	2423·7	23·8	88·5
105	190·0	145·8	2400·6	24·3	95·1
120	175·8	160·0	2386·4	23·5	100·3
135	155·8	180·0	2366·4	23·5	101·0
150	135·9	199·9	2346·5	23·7	107·8
165	117·3	218·5	2327·9	23·6	115·1
180	99·9	235·9	2310·5	23·5	166·3
Mittel... 23·7					

¹ Als Vergleich wurde auch die Konstante K_1 der bimolekularen Reaktion $\text{ClO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$ gerechnet; ihre Werte steigen wie ersichtlich sehr stark an.

Chloratordnungszahl nach Van't Hoff:

$$c_1 = 0 \cdot 017629 \quad c_2 = 0 \cdot 014103$$

$$t_1 = 60^\circ \quad t_2 = 90^\circ$$

$$c_t = 0 \cdot 017288 \quad c_t = 0 \cdot 013712$$

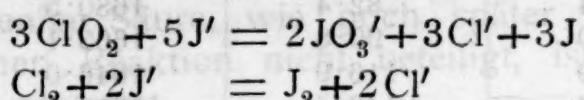
$$n = 1 \cdot 2.$$

$$\begin{array}{ll}
 c_1 = 0.025464 & c_2 = 0.007052 \\
 t_1 = 30^\circ & t_2 = 30^\circ \\
 c_t = 0.025247 & c_t = 0.006987
 \end{array}$$

$$n = 0.93.$$

$$\text{Mittelwert: } n = 1.06.$$

Im Reaktionsgemisch war während des Reaktionsverlaufes kein Cl_2 oder ClO_2 zu bemerken; um deren Abwesenheit sicher festzustellen, wurde nach Abbruch jeder Versuchsreihe ein Luftstrom durch das Reaktionsgemisch in neutrale KJ-Lösung (mit Stärke versetzt) getrieben. Die Abwesenheit dieser Stoffe, welche mit Jodion nach den Gleichungen reagieren:



wurde erwiesen durch das Nichtauftreten der Blaufärbung. Hingegen erfolgte sofort starke Jodabscheidung, wenn alle arsenige Säure oxydiert war, indem dann nur noch die Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure vorschreite, unter Entwicklung von Cl_2 und, je nach der Cl' -Konzentration, eventuell von ClO_2 .

Einfluß der Arsenitkonzentration.

Es wurde wiederum nur die Anfangskonzentration der arsenigen Säure geändert. Aus den durchgeführten Versuchen (Tabelle 29, 30, 31) ersieht man, daß die umgesetzte Äquivalente an As_2O_3 zu gleichen Zeiten immer dieselben sind, trotzdem ihre Konzentration auf das Vierfache gesteigert wurde. Die K -Werte zeigen hinreichende Konstanz und sind auch in den verschiedenen Reihen untereinander gleich. Die arsenige Säure übt daher tatsächlich keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Vorganges aus, ihre Ordnung ist daher gleich Null. Berechnungen nach Van't Hoff geben dasselbe Resultat:

$$\begin{array}{ll}
 \text{As}_2\text{O}_3 = c_1 = 0.003617 & c_2 = 0.001808 \\
 t_1 = 60^\circ & t_2 = 30^\circ \\
 c_t = 0.002843 & c_t = 0.001434
 \end{array}$$

$$n = 0.06.$$

$$\begin{array}{ll}
 c_1 = 0.02543 & c_2 = 0.001808 \\
 t_1 = 330^\circ & t_2 = 30^\circ \\
 c_t = 0.02086 & c_t = 0.001434
 \end{array}$$

$$n = 0.02.$$

Die Nichtbeteiligung des Arsenits zusammen mit der früher gemachten Beobachtung, daß die Reduktion der Chlorsäure nicht in rein schwefelsaurer, wohl aber in salzsaurer Lösung vor sich geht, spricht eben für eine primäre, meßbare Reaktion zwischen HClO_3 und HCl .

Tabelle 29.

$\text{KClO}_3 \dots 0 \cdot 027111$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0 \cdot 0033756$ $\text{HCl} \dots 2 \cdot 55988$
 $T = 25^\circ$.

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	337·5	—	2711·1	—
30	277·3	60·2	2656·9	32·50
45	246·5	91·0	2620·1	32·93
60	220·6	116·9	2594·2	31·90
75	191·4	146·1	2565·0	32·06
90	162·2	175·3	2535·8	32·26
105	134·6	202·9	2508·2	32·17
120	105·4	232·1	2479·0	32·38
135	79·5	258·0	2453·1	32·16
150	50·3	287·2	2423·9	32·42
Mittel...				32·31

Tabelle 30.

$\text{KClO}_3 \dots 0 \cdot 027111$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0 \cdot 006751$ $\text{HCl} \dots 2 \cdot 55988$
 $T = 25^\circ$.

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	675·1	—	2711·1	—
60	556·7	118·4	2592·7	32·33
80	519·5	156·6	2554·5	32·30
100	481·0	194·1	2517·0	32·26
120	443·7	231·4	2479·7	32·26
135	414·4	260·7	2450·4	32·51
160	369·9	305·2	2405·9	32·37
180	335·5	339·6	2371·5	32·29
200	300·1	375·0	2336·1	32·33
220	265·8	409·3	2301·8	32·30
240	225·5	449·6	2261·5	(32·80)
Mittel...				32·33

Tabelle 31.

$\text{KClO}_3 \dots 0 \cdot 027111$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0 \cdot 013502$ $\text{HCl} \dots 2 \cdot 55988$
 $T = 25^\circ$.

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	1350·2	—	2711·1	—
20	1310·2	40·0	2671·1	32·26
40	1270·8	79·4	2631·7	32·26
60	1232·1	118·1	2593·0	32·25
80	1193·5	156·7	2554·4	32·31
100	1156·2	194·0	2517·1	32·24
120	1118·9	231·3	2479·8	32·26
140	1082·2	267·9	2443·2	32·28
160	1046·0	304·2	2406·9	32·30
Mittel...				32·27

Chlorideinfluß.

In den Versuchsreihen 32 bis inklusive 34, wo die NaCl -Konzentration im Verhältnis 1:1·5:2 variiert wurde, steigen auch K -Werte im Verhältnis 1:1·51:1·99 an.

Es ist also die Ordnungszahl, mit welcher das Chlorid an der Reaktion teilnimmt gleich 1 und die eigentlich gemessene Reaktion ist die Chlorsäurereduktion durch Chlorid, an welche sich die rasche Folgereaktion der Arsenitoxydation anschließt. Es findet also meßbar verlaufend, immer nur der primäre Vorgang: Chlorat—Chlorid statt, welcher einen gewissen Oxydationswert liefert; ändert man die Arsenitkonzentration, wie dies in Tabelle 32, 33 und 34 der Fall ist, so wird dadurch der primäre Verlauf nicht berührt, es bleibt auch sein Oxydationswert immer derselbe und die umgesetzten Äquivalente As_2O_3 sind daher für gleiche Zeiten auch immer dieselben.

Tabelle 32.

$\text{KClO}_3 \dots 0 \cdot 013548$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0 \cdot 003375$ $\text{NaCl} \dots 0 \cdot 513276$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 \dots 2 \cdot 7784$ $T = 24 \cdot 8^\circ$.

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	337·5	—	1354·8	—
60	294·4	43·1	1311·7	23·40
90	274·1	63·4	1291·4	23·12
120	251·4	86·1	1268·7	23·77
150	232·3	105·2	1249·6	23·41
180	212·2	125·3	1229·5	23·41
210	192·7	144·8	1210·0	23·37
300	132·2	205·3	1149·5	23·79
330	115·8	221·7	1133·1	23·52
360	102·2	235·3	1119·5	23·29
Mittel...				23·45

Tabelle 33.

$\text{KClO}_3 \dots 0 \cdot 013548$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0 \cdot 003375$ $\text{NaCl} \dots 0 \cdot 7701$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 \dots 2 \cdot 7784$ $T = 24 \cdot 8^\circ$.

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	337·5	—	1354·8	—
30	304·9	32·6	1322·2	35·27
60	272·2	65·3	1289·5	35·75
90	242·1	95·4	1259·4	35·23
120	209·3	128·2	1226·6	35·97
150	180·0	157·5	1197·3	35·77
180	150·6	186·9	1167·9	35·81
210	124·9	212·6	1142·2	35·30
240	97·6	239·9	1114·9	35·26
Mittel...				35·54

Tabelle 34.

$\text{KClO}_3 \dots 0 \cdot 013548$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0 \cdot 003375$ $\text{NaCl} \dots 1 \cdot 0266$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 \dots 2 \cdot 7784$ $T = 24 \cdot 8^\circ$

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	337.5	—	1354.8	—
30	294.2	43.3	1311.5	47.03
60	253.5	84.0	1270.8	46.31
90	211.3	126.2	1228.6	47.20
120	173.5	164.0	1190.8	46.70
135	152.4	185.1	1169.7	47.15
150	134.6	202.9	1151.9	46.97
165	116.8	220.7	1134.1	46.81
180	98.9	238.6	1116.2	46.80
195	79.7	257.8	1097.0	47.00
210	62.9	274.6	1080.2	46.84
Mittel...				46.88

Säureeinfluß.

Die folgenden Messungen wurden unternommen, um das Gesetz der Säurewirkung festzulegen (Tabelle 35, 36, 37). Wie ersichtlich, besteht keine einfache Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Säurekonzentration, indem mit steigender Azidität die Geschwindigkeit ungleich viel rascher zunimmt als nach zweiter Ordnung;¹ desgleichen führten auch Versuche eine Abhängigkeit zwischen Säurekonzentration und Reaktionsbeschleunigung aufzufinden, zu keinem Ziel. Wahrscheinlich spielt hier neben der normalen Katalyse durch H^+ -Ionen auch noch eine solche durch die undissoziierten Säuremoleküle und Neutralsalze eine Rolle.

Tabelle 35.

$\text{KClO}_3 \dots 0 \cdot 013617$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0 \cdot 003375$ $\text{NaCl} \dots 1 \cdot 28316$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 \dots 2 \cdot 0838$ $T = 25^\circ$

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	337.5	—	1361.7	—
60	306.4	31.1	1330.6	16.75
90	290.2	47.3	1314.4	17.07
120	274.2	63.3	1298.4	17.23
150	259.6	77.9	1283.8	17.06
180	243.5	94.0	1267.7	17.26
210	229.2	108.5	1253.2	17.18
240	214.5	123.0	1238.7	17.14
Mittel...				17.09

¹ Siehe auch Schlundt, Zeitschr. phys. Chem. Bd. 18, p. 674, Bd. 20, p. 624.

Tabelle 36.

$\text{KClO}_3 \dots 0 \cdot 013617$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0 \cdot 003375$ $\text{NaCl} \dots 1 \cdot 28316$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 \dots 2 \cdot 7784$ $T = 25^\circ$.

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	337.5	—	1361.7	—
40	257.6	79.9	1281.8	64.90
60	220.6	116.9	1244.8	65.00
75	194.3	143.2	1218.5	64.38
90	166.4	171.1	1190.6	64.77
105	140.4	197.1	1164.6	64.81
120	114.2	223.3	1138.4	64.83
135	91.4	246.1	1115.6	64.14
150	68.5	269.0	1092.7	63.73
			Mittel... 64.57	

Tabelle 37.

$\text{KClO}_3 \dots 0 \cdot 013617$ $\text{As}_2\text{O}_3 \dots 0 \cdot 003375$ $\text{NaCl} \dots 1 \cdot 28316$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 \dots 3 \cdot 4730$ $T = 25^\circ$.

t	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$\text{KClO}_3 \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	337.5	—	1361.7	—
10	257.6	79.9	1281.8	262.9
15	219.7	117.8	1243.9	262.1
20	182.0	155.5	1206.2	263.4
25	151.0	186.5	1175.2	255.9
30	119.1	218.4	1143.3	253.1
35	89.8	247.7	1114.0	243.4
40	62.0	275.5	1086.2	245.3
45	31.9	305.6	1056.1	245.3
			Mittel... 254.2	

So hat Bredig im Falle der Diazoessigesterkatalyse nachgewiesen, daß die katalytische Wirkung der Säuren nicht nur von ihrem H^+ -Ion, sondern auch im erheblichem Maße vom undissoziierten Säuremolekül herrührt; je stärker die Säure, um so größer die Wirkung ihres nicht dissoziierten Anteils. Ancree¹ hat in Versuchen für HCl , HBr gefunden, daß der auf das nicht dissoziierte Molekül entfallende Anteil der Geschwindigkeit 2 bis 3 mal so große Werte aufweist, als jener für das H^+ -Ion. Bezuglich der Wirkung von Neutralsalzen sei auf die Reaktion: $\text{Br}_2 + \text{HCOOH}$ hingewiesen, welche Reaktion durch Sulfate beschleunigt wird.

Bemerkt sei, daß in Tabelle 37 die K -Werte eine deutlich fallende Tendenz besitzen; auch konnte gegen Ende dieser Ver-

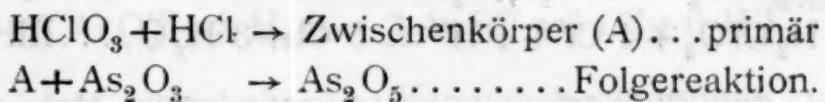
¹ Amer. Journ. Chem. 49 (1913).

² Joseph, Zeitschr. Phys. Chem. 76 (1911).

uchreihe beim Durchleiten von Luft durch das Reaktionsgemisch in KJ-Stärkelösung ziemlich rasch Violettfärbung beobachtet werden. Was das Fallen der Konstanten dieser Reihe anbelangt, so könnte aus Analogiegründen mit anderen Reaktionen geschlossen werden, daß bei sehr großer Azidität die Oxydation des Arsenits nicht mehr rasch genug vor sich geht. Da nun anderseits die Chlorat-Chloridreaktion dem Reguliergesetz unterliegt, wäre es auch möglich, daß zufolge hoher Elektrolydkonzentration ein Zeitgesetzwechsel eintritt; in allen diesen Fällen hat dann das verwendete einfache Zeitgesetz nicht mehr seine volle Gültigkeit.

Reaktionsmechanismus.

Mit Rücksicht auf die experimentell gefundene Tatsache, daß die Chlorsäurereduktion durch arsenige Säure nicht in schwefelsaurer, hingegen aber glatt in salzsaurer Lösung vor sich geht und daß die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Arsenitkonzentration ist, stellt das System: HClO_3 — As_2O_3 ebenfalls den Fall einer gekoppelten Reaktion dar, etwa nach dem Schema:



Die Kinetik der primären Reaktion wurde untersucht und gefunden, daß sie in bezug auch Chloration als auch auf Chlorid von erster Ordnung ist.

Über die Natur dieses Zwischenkörpers *A* können nur Vermutungen aufgestellt werden; die Annahme einer intermediären Bildung von HClO_2 und HClO ist für einige Reaktionen vom Typus:



ziemlich sicher gestellt worden.¹ Im gegebenen Falle wäre also die Zwischenbildung von HClO_2 und HClO zu vermuten, welche sehr rasch dann mit As_2O_3 weiter reagieren würden.² Dagegen wäre nun einzuwenden: So lange noch arsenige Säure vorhanden ist, praktisch kein ClO_2 auf. Dieses hätte aber der Fall sein müssen, denn nach Untersuchungen von Bray³ über die Existenzfähigkeit von freier HClO_2 fand der Genannte, daß mit Schwefelsäure angesäuerte Chloritlösungen sofort ClO_2 lieferten, wenn Hypochlorit zugegen war; durch Zugabe von arseniger Säure zu Chloritlösungen, die Hypochlorit enthielten, und nachträglichem Ansäuern mit

¹ In den Reaktionen: $\text{BrO}_3' + \text{J}'$, $\text{BrO}_3' + \text{Br}'$, $\text{ClO}_3' + \text{J}'$, $\text{ClO}_3' + \text{Cl}'$.

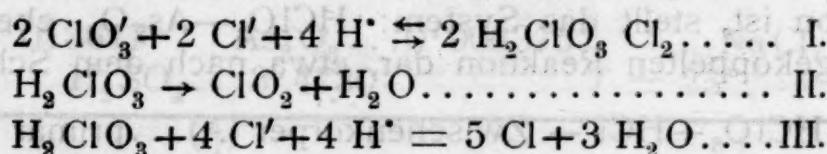
² Siehe auch die von Bray, Journ. Phys. Chem. 7 (1903), untersuchte Reaktion: $\text{ClO}_3' + \text{Cl}' + \text{J}'$, für welche der Genannte die kinetische Gleichung fand: $\frac{dx}{dt} = K \cdot (\text{ClO}_3') \cdot (\text{Cl}') \cdot (\text{H})^2$.

³ Bray, Zeitschr. phys. Chem., Bd. 54 (1906).

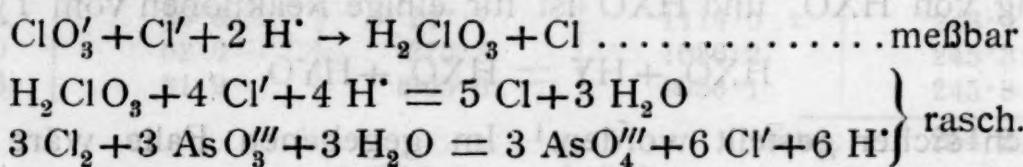
Schwefelsäure, erhielt er Lösungen, die lange farblos blieben und ihren Oxydationswert nur sehr langsam änderten. Da nun arsenige Säure mit Cl_2 und HClO rasch, mit ClO_2 nach seinen Erfahrungen aber langsam reagiert, so folgt aus der Beständigkeit des Oxydationswertes, daß sich chlorige Säure in H_2SO_4 -Lösung mit Arsenit nicht oder nur sehr langsam umsetzt. Anderseits wiederum liefern Lösungen von HClO_3 und HClO_2 beim Ansäuern ClO_2 , welcher Vorgang durch $\text{Cl}'-$, $\text{H}'-$ und ClO'_3 -Ion sehr beschleunigt wird: es hätte also im Bereich der durchgeführten Messungen ClO_2 sich nachweisen lassen müssen, was nicht der Fall war.

Daß unter gewissen Verhältnissen, und zwar mit steigender Chlorionenkonzentration die gebildete Menge an Chlordioxyd immer geringer und bei hohen Chloridkonzentrationen minimal wird, hat schon Schacherl¹ und auch Bray² gefunden.

Luther und Mc. Dougall³ geben für die Chlorsäurereduktion in stark HCl saurer Lösung folgende Teilvorgänge an:



Bei großer Chloridkonzentration überwiegt Vorgang III, bei geringer Vorgang II. Unter Berücksichtigung, daß bei der untersuchten Chlorat—Arsenitreaktion der primäre Verlauf kein Gleichgewicht darstellen kann, könnte man für die genannte Reaktion nachstehenden Mechanismus vielleicht als den wahrscheinlichsten annehmen:



Dabei wurde stillschweigend angenommen, daß die Reaktion $\text{H}_2\text{ClO}_3 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ im gegebenen Falle während des Messungsbereiches keinen nennenswerten Betrag einnimmt.

Zusammenfassung.

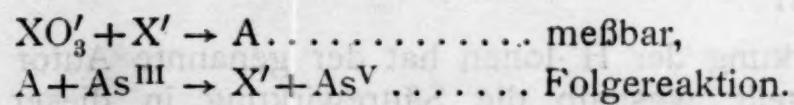
Der zeitliche Verlauf der Chlorat- und Jodatreaktion durch arsenige Säure wurde untersucht und gefunden, daß sie Beispiele gekoppelter Vorgänge darstellen. Die in beiden Fällen konstatierte Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration

¹ Liebig, Ann., Bd. 182 (1876).

² Bray, I. c.; siehe dagegen Luther und Dougall, Zeitschr. phys. Chem. 62.

³ Ebenda.

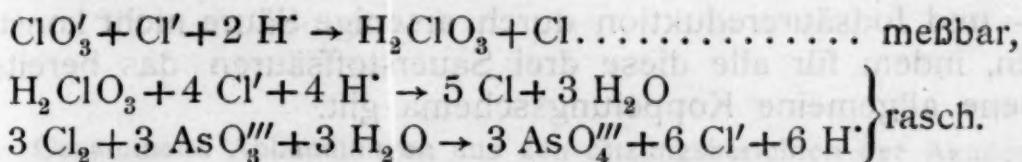
der arsenigen Säure konnte durch kinetische Messungen damit begründet werden, daß als primärer gemessener Vorgang die Halogenatreduktion durch Halogenid vor sich geht, an welcher sich in rascher Folgereaktion die Arsenitoxydation anschließt, nach dem allgemeinen Koppelungsschema:



Die Arsenitoxydation durch Jodsäure verläuft unter starker Anfangsbeschleunigung; der hierbei wirksame Stoff ist das während der Reaktion entstehende Jodion.

Als wahrscheinlichsten Reaktionsmechanismus könnte man annehmen:

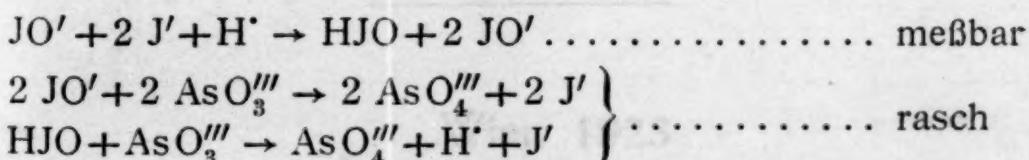
I. Für die Chloratreduktion:



Unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen verläuft die Reaktion: Chlorsäure—Arsenit nicht unter Anfangsbeschleunigung, da die gleich zu Beginn der Untersuchungen im Reaktionsgemisch vorhandenen Chloridmengen bereits so groß sind, daß ein katalytischer Einfluß der sich im Verlauf des Vorganges noch bildenden Chlorionen nicht mehr zur Geltung kommen kann. Immerhin kann aber angenommen werden, daß wenn die Chloratreduktion bei geringer Chloridkonzentration hinreichend rasch verlaufen würde, unter diesen Bedingungen eine Anfangsbeschleunigung durch Cl' -Ion auch zu beobachten sein würde. Unter dieser Voraussetzung gilt dann für die Chloratreduktion durch dreiwertiges Arsen die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = [K_1 + K_2 (S)^x (\text{Cl}')] (\text{ClO}_3') \dots \text{a)}$$

II. Für die Jodatreduktion:



und für die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = [K_1 + K_2 (\text{J}')^2] (\text{JO}_3') (\text{H}') \dots \text{b)}$$

Zur Vervollständigung sei noch die Geschwindigkeitsgleichung der Bromat—Arsenitreaktion angeführt, wie sie sich aus den Resultaten Schilows ergibt:

$$\frac{dx}{dt} = [K_1 + K_2 (Br')] (BrO'_3) \dots \dots \dots c;$$

über die Wirkung der H'-Ionen hat der genannte Autor keine Versuche angestellt, weshalb die Säurewirkung in dieser Gleichung nicht berücksichtigt werden konnte.

Das Bild dieser drei Geschwindigkeitsgleichungen ist also das gleiche; die Ausnahme im Potenzexponenten der Katalysatorkonzentration in Gleichung b) ist dieselbe, wie sie sich in der von Dushmann untersuchten Jodat—Jodidreaktion gegenüber den Reaktionen: Chlorat—Chlorid und Bromat—Bromid erweist.

Während die Halogenatreduktion durch Nitrit eine Ausnahme bezüglich der Bromsäure aufweist, kann eine solche für die Chlor-, Brom- und Jodsäurereduktion durch arsenige Säure nicht konstatiert werden, indem für alle diese drei Sauerstoffsäuren das bereits angegebene allgemeine Koppelungsschema gilt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1920 bis Juli 1921 durchgeführt; es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer und Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. C. Frenzel für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte Wohlwollen und fördernde Interesse an dieser Stelle nochmals meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie.

Brünn, Deutsche Technische Hochschule.